



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**RŮST POLOVODIČOVÝCH NANOVLÁKEN POUŽITÍM
DVOUSLOŽKOVÉHO KATALYZÁTORU**

SEMICONDUCTOR NANOWIRE GROWTH UTILIZING ALLOYED CATALYST

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Musálek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Tomáš Musálek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Růst polovodičových nanovláken použitím dvousložkového katalyzátoru

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nejpoužívanější metodou pro růst polovodičových nanovláken je VLS (vapor-liquid-solid) mechanismus. Při růstu se používá kovový katalyzátor, což je ve většině případů zlato. Cílem práce je hledat možnosti růstu nanovláken (zejména Ge) pomocí dvousložkového katalyzátoru, kdy jednou ze složek bude tekutý kov (např. Ga).

Cíle diplomové práce:

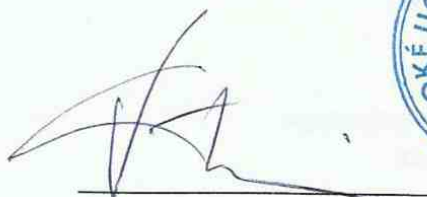
1. Proveďte rešerši vhodných materiálů pro VLS růst nanovláken
2. Vyberte vhodný systém a pokuste se najít experimentální podmínky pro růst Ge nanovláken
3. Studujte morfologii a krystalografickou orientaci nanovláken

Seznam literatury:

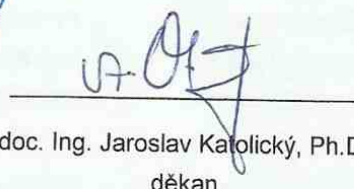
Schmidt V. et al., Growth, thermodynamics and electrical properties of silicon nanowires, Chemical Reviews 110 (2010) 361-388.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 18. 11. 2015



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá růstem germaniových nanodráťů prostřednictvím různých katalytických částic, přičemž je kladen důraz na výrobu katalyzátoru složeného ze dvou prvků (AgGa). V úvodní části jsou zmíněny dva nejběžnější modely růstu a důležitost fázových diagramů pro jejich interpretaci. Poté je demonstrován způsob vytváření katalytických částic a provedeny experimenty zaměřené na růst germaniových nanodráťů z vytvořených struktur. V neposlední řadě je ukázán způsob modifikace povrchu vzorků anizotropním leptáním tak, aby zde bylo umožněno růst nanodráťů prostřednictvím různých katalytických částic, popřípadě přímo nanodráťů různých materiálů.

Summary

This master's thesis deals with growth of germanium nanowires using different catalyst particles. The emphasis is mainly layed on fabrication of specific alloyed catalyst consisting of (AgGa). In the first part of the thesis are mentioned two most common concepts of nanowire growth and the importance of phase diagrams for their interpretation. Method for production of alloyed catalyst is demonstrated and experiments focused on the growth of germanium nanowires using this catalyst were performed. Moreover, method for modification of germanium surface via anisotropic etching is demonstrated as well. Such etched structures are suitable for nanowire growth with the help of different kinds of catalyst particles or for the growth of nanowires made of various materials.

Klíčová slova

Nanodráťy, germanium, dvousložkový katalyzátor, anizotropní leptání, kovové nanočástice.

Keywords

Nanowires, germanium, alloyed catalysts, anisotropic etching, metal nanoparticles.

MUSÁLEK, T. *Růst polovodičových nanovláken použitím dvousložkového katalyzátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 52 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Růst polovodičových nanovláken použitím dvousložkového katalyzátoru jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu použité literatury na konci práce.

30.5.2016

Bc. Tomáš Musálek

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za příkladné vedení, vždy pozitivní přístup a vstřícnost. Děkuji Ing. Tomáši Pejchalovi za cenné postřehy v laboratoři, Bc. Ondřeji Vyroubalovi za častou pomoc při práci na elektronovém mikroskopu, prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D., za korektury a všem, kteří se na této práci jakýmkoli způsobem podíleli. Děkuji za finanční podporu z projektu Grantové agentury České republiky (16-16423Y). Největší poděkování patří mé rodině za podporu během studia. Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020.

Bc. Tomáš Musálek

Obsah

Úvod	1
1 Metoda VLS pro růst nanovláken	3
1.1 Vapor-liquid-solid růst	3
1.2 Vapor-solid-solid růst	6
1.3 Fázový diagram	6
1.3.1 Unární fázový diagram	7
1.3.2 Binární fázový diagram	7
1.3.3 Ternární fázový diagram	9
1.4 Molekulární svazková epitaxe (MBE)	9
1.5 Efuzní cely pro MBE	12
2 Příprava katalytických částic	13
2.1 Stříbro	15
2.2 Metody vytváření kovových nanočástic	15
2.3 Dvousložkový katalyzátor	18
3 Experimentální výsledky s růstem Ge nanodrátů	25
3.1 Růst pomocí dvousložkového katalyzátoru (AgGa)	27
4 Anizotropní leptání germania	31
4.1 Leptání Ge pomocí kovových nanočástic	32
4.2 Leptání Ge pomocí kovových nanočástic s osvětlením	34
4.3 Mokré leptání Ge přes masku	37
5 Růst polovodičových nanodrátů na anizotropně vyleptaném vzorku	41
Závěr	45
Literatura	47

Úvod

Nanodráty, nanopásky, nanovlákná aj. jsou nová třída kvazi jednorozměrných materiálů, které v posledních letech vzbuzují velkou pozornost. Tyto materiály vykazují jedinečné elektrické, optické, mechanické a tepelné vlastnosti. Proto se předpokládá, že součástky z nich vyrobené budou velmi zajímavé pro mnoho potenciálních aplikací. V současné době se zkoumá jejich užití například při přeměně solární energie [1], popř. mechanické energie [2] na energii elektrickou, v senzorce [3], optice [4] a elektronice [5].

Pro začlenění nanodrátů do složitějších součástek je klíčové precizně zvládnout jejich výrobu a tím řídit jejich vlastnosti (velikost, morfologii, krystalografii, složení, atd.). Ty jsou ovlivněny velkým množstvím faktorů. Pokud pomineme volbu metody růstu a zaměříme se pouze na koncept VLS (vapor-liquid-solid), je zde nejen možnost výběru depozičních parametrů a materiálů vzorku a polovodičového nanodráty, ale také materiálu katalytické částice a způsob jejího nanesení na povrch [6]. Tato diplomová práce se zabývá otázkou volby materiálu katalyzátoru.

V současnosti je nejpoužívanější částicí pro katalýzu nanodrátů zlato. Teoreticky je však možné růst prostřednictvím mnoha dalších prvků. Navíc se, kromě použití jednosložkové kovové částice jako katalyzátoru, nabízí i katalyzování růstu pomocí částic složených z více prvků. Tím by bylo případně možné dosáhnout buď kombinace vlastností nanodrátů rostených pod samostatnými kovy nebo dokonce v reálném čase tyto vlastnosti přepínat změnou procentuálního zastoupení složek v katalyzátoru.

Další možností, jak zkombinovat různé vlastnosti, je vytvořit složitější strukturu spojením dvou a více nanodrátů. Protože polovodičové nanodráty obvykle rostou pod přesně definovanými úhly danými krystalografií, bylo by užitečné maximalizovat šance jejich růstu proti sobě. Toho lze dosáhnout vhodnou přípravou vzorku.

Jednou ze slibně vypadajících variant uzpůsobení morfologie povrchu vzorku je anizotropní leptání. U této metody se rychlost leptání liší pro různé krystalografické směry. To umožňuje vytvářet geometricky přesně definované struktury vzhledem k orientaci vzorku.

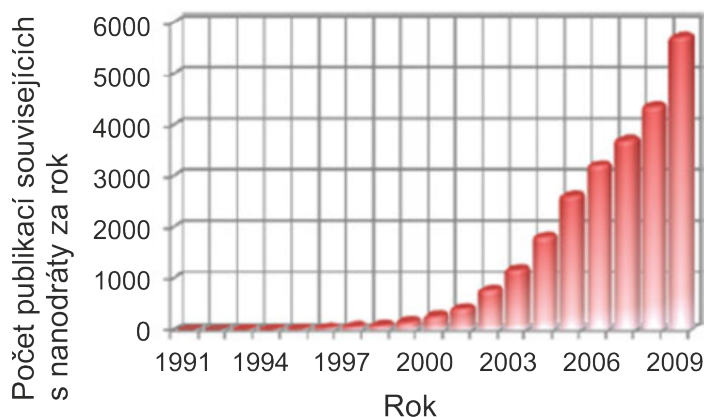
Práce je rozdělena do pěti částí. V první kapitole je teoreticky uveden způsob výroby polovodičových nanodrátů. Na ni navazuje kapitola, která pojednává o typech katalytických částic a způsobech jejich výroby s příslušnou experimentální ukázkou. Důraz je kladen především na výrobu dvousložkového katalyzátoru (AgGa). Třetí kapitola popisuje experimenty vedoucí k růstu nanodrátů. Zaměřuje se zejména na hledání parametrů růstu použitím katalytické částice (AgGa) vytvořené v předchozí kapitole. Předposlední kapitola uvádí anizotropní leptání a navazuje experimentálními výsledky. Poslední kapitola kombinuje výsledky předchozích kapitol a ukazuje růst nanodrátů na anizotropně vyleptaném vzorku.

1. Metoda VLS pro růst nanovláken

Polovodičové nanodráty jsou předmětem intenzivního výzkumu již několik desetiletí, během nichž bylo vyvinuto množství metod jejich přípravy. Nejběžnějším principem růstu nanodrátů stále zůstává vapor-liquid-solid (VLS), kde je zapotřebí přítomnost katalyzátoru v podobě kovové částice. Při tomto způsobu je rostený materiál zásobován z páry do kovové katalytické částice, která se nachází na vrchu nanodrátu a zůstává kapalná v průběhu růstu (viz obr. 1.3). Komplexní charakter růstu nanodrátů zahrnuje mnoho netriviálních mechanismů a nabízí jak možnosti pro základní výzkum, tak aplikace v průmyslu.

Zlatem katalyzovaný růst křemíkových drátů s průměrem menším než mikrometr na křemíkovém vzorku s orientací (111) byl poprvé představen v roce 1964 [7]. Autoři Wagner a Ellis zde rostli z par SiCl_4 a H_2 při teplotě 1000°C . Bylo ukázáno, že dráty vyrůstají z kovových částic primárně ve směrech $\langle 111 \rangle$ a mají průměr závislý na rozměru kovové částice. Významnou měrou následně přispěl Givargizov při studiu základů kovem katalyzovaného růstu anizotropních krystalů a jeho empirickým modelem v 70. letech [8].

Moderní epitaxní techniky jako Molecular Beam Epitaxy (MBE) a Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) umožnily od začátku 21. století růst nanodrátů s průměrem řádově desítek nm a délkou až několik μm , což zapříčinilo exponenciální nárůst zájmu o nanodráty tím i počtu publikovaných prací na toto téma (viz obr. 1.1) [9].



Obrázek 1.1: Vývoj počtu publikací, které se týkají nanodrátů. Převzato z [9].

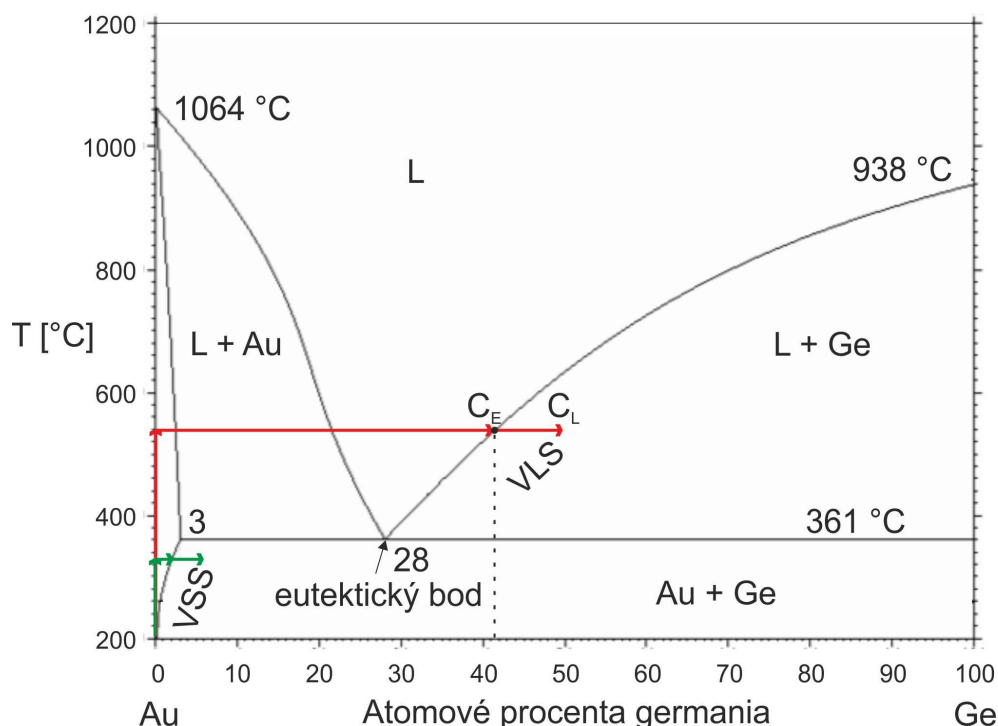
1.1. Vapor-liquid-solid růst

V literatuře se už od nejzazších zmínek nejčastěji popisuje metoda VLS pomocí zlatem katalyzovaného růstu křemíkových nanodrátů. Tento trend následován v tomto textu nebude, protože v experimentální části je použit jiný materiál nanodrátů - germanium. Zároveň nebyla praktická část omezena pouze na zlaté katalyzátorové částice, nicméně princip bude vysvětlen na systému Au-Ge, protože mechanismus VLS růstu zůstává stejný pro všechny. Výběr popisu pomocí systému Au-Ge je navíc příhodný, protože na rozdíl od kombinace Au-Si na něm lze vysvětlit i princip růstu VSS (vapor-solid-solid). Tím se zabývá následující odst. (1.2).

Prvním krokem je vytvoření zlatých nanočástic na povrchu křemíku. Toho lze docílit několika způsoby, jejichž popis stručně shrnuje odst. 2.2.

1.1. VAPOR-LIQUID-SOLID RŮST

Přípravený germaniový vzorek se zlatými částicemi je zahříván a poté vystaven prekurzorovému plynu. Teplota tání pro slitinu zlata a germania je vidět na tzv. fázovém diagramu (obr. 1.2), jejichž typy a interpretaci se věnuje odst. 1.3. Eutektická teplota je v tomto případě $361\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je také nejnížší teplota, při které je možný VLS růst. V okamžiku, kdy je germaniový vzorek zahřátý na teplotu vyšší než je eutektická teplota, začnou difundovat atomy germania do zlaté nanočástice a vytvoří kapalnou slitinu s koncentrací cca 28 % germania. Tekuté kovy obvykle nesmáčí polovodičové povrchy, což vede k vytvoření kovové kulaté kapky.



Obrázek 1.2: Fázový diagram systému Au-Ge s vyznačeným eutektickým bodem. Červené šipky vyznačují proces VLS růstu a zelené šipky znázorňují VSS růst. Pokud je po dosažení rovnováhy systém dále dotován atomy germania, chce zůstat v termodynamické rovnováze a je proto nucen se zbavovat přebytečných atomů germania. U VSS růstu se tomu děje na rozhraní pevné částice Au s nízkou koncentrací Ge a germaniového vzorku. V případě VLS růstu krystalizuje pevná fáze germania mezi tekutou slitinou AuGe a germaniovým vzorkem.

Pokud je na vzorek dodáván prekurzorový plyn obsahující germanium (momentálně nejpoužívanější je german GeH_4 či digerman Ge_2H_6) nastává pyrolytická reakce, která probíhá pouze na povrchu kapky. Plyn se rozkládá a atomy germania se buď začlení do kapky nebo znovu vypaří. Více atomů germania se ale do kapky dostává než z kapky desorbuje, což vede ke zvýšení koncentrace germania až do určitého bodu (C_L), který je nad rovnovážnou koncentrací (C_E) [9]. Tímto způsobem se tekutá slitina dostává do stavu tzv. supersaturace, potřebuje se zbavit přebytečných atomů germania a pevná fáze Ge krystalizuje na rozhraní kapaliny a pevné látky pod kapkou. Pokud je zajištěn stálý přísun prekurzorového plynu, pokračuje vertikální růst germaniového nanodrátu s tekutou slitinou Au-Ge na vrchu. Popsaný proces je naznačen na obrázku červenými šipkami. Zatímco průměr nanodrátu je závislý zejména na velikosti částice, jeho délka je daná časem vystavení vzorku prekurzorovému plynu. Atomy germania ve formě páry jsou preferenčně

1. METODA VLS PRO RŮST NANOVLÁKEN

rozpuštěny do tekuté kapky a následně pokračují do pevného nanodrátu přes dva fázové přechody, kondenzací pára-kapalina a následnou krystalizací kapalina-pevná látka. Toto výstižně popisuje název metody „vapor-liquid-solid“ [10].

Výše popsaná metoda, kdy se materiál nanodrátu dostává do kovové částice prostřednictvím disociace molekul prekurzorového plynu, se nazývá CVD (chemical vapor deposition) a je to proces založený na chemických reakcích. Množství germania lze ladit pouze kontrolou tlaku v reakční komoře a toku prekurzorových plynů.

Druhou možností je napařováním po jednotlivých atomech metodou PVD (physical vapor deposition), kde hlavním mechanismem, jak se atomy dostávají do systému, je difuze po povrchu. Difuzní koeficient silně závisí na teplotě vzorku podle Arrheniovy rovnice

$$D_s = D_{s0}e^{-Q/k_B T}, \quad (1.1)$$

kde D_{s0} je materiálová konstanta a nazývá se frekvenční faktor. Q je aktivační energie difuze, k_B je Boltzmanova konstanta a T označuje teplotu.

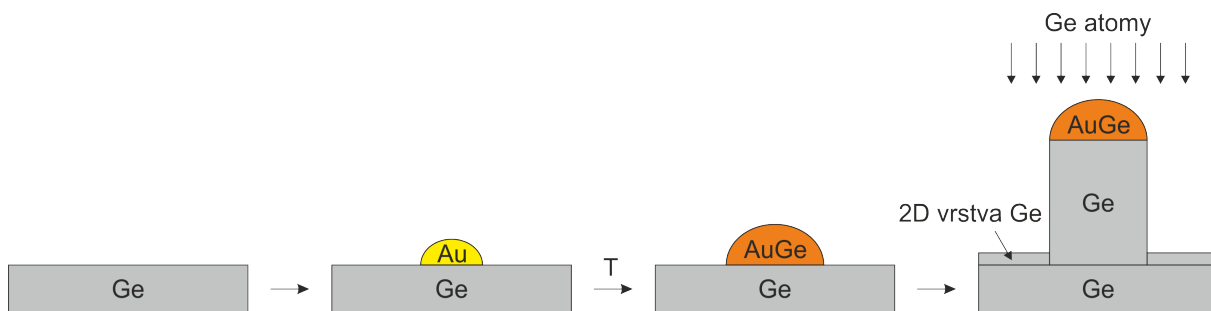
Difuzní délka je vyjádřena jako

$$x = \sqrt{D_s \tau_a}, \quad (1.2)$$

kde τ_a je relaxační doba adsorbovaného atomu nebo molekuly.

Toto je situace pro samostatný atom na povrchu vzorku. Pokud je ve stejný okamžik na vzorku víc adsorbovaných atomů, difuzní délka se snižuje. To je zapříčiněno tím, že se atomy pohybující se po povrchu se mohou střetnout a vytvořit shluk. Pro zvýšení difuzní délky je vhodné snížit tok atomů či molekul z efuzní cely.

Výhodou tohoto přístupu je čistota a schopnost velmi přesně řídit parametry depozice materiálu. Na druhou stranu růst nanodrátů je mnohem pomalejší a na povrchu se vytváří 2D vrstva deponovaných materiálů, jejíž tloušťka závisí na difuzní délce přichozích atomů. Schematické znázornění procesu je zobrazeno na obr. 1.3. Obě metody mají své použití, avšak v této práci byla využívána pouze metoda PVD, konkrétně její forma MBE (molecular beam epitaxy), která je popsána v odst. 1.8.



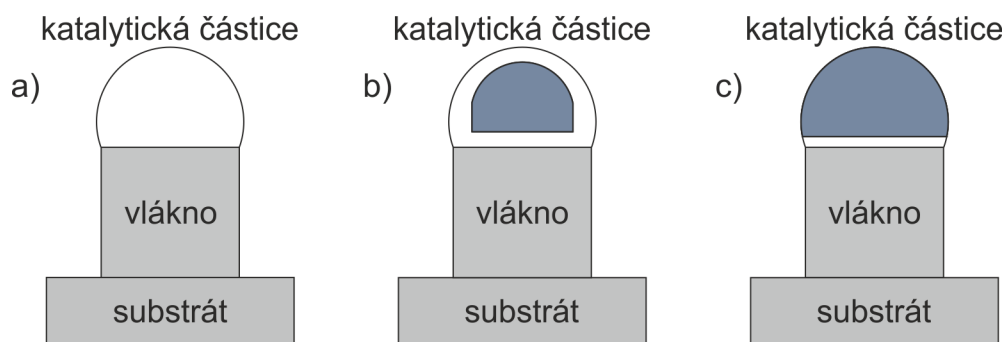
Obrázek 1.3: Schéma VLS růstu metodou PVD. Germaniový vzorek je pokryt zlatými nanočásticemi. Při zahřátí nad eutektickou teplotu do částice difundují atomy germania a vytváří tekutou slitinu AuGe. Pokud jsou do systému dodávány atomy germania, dostane se katalyzátor do stavu supersaturace a je nucen vyloučit přebytečné germanium. To se děje na rozhraní tekuté slitiny AuGe a Ge vzorku. Pokud zásobování germaniovými atomy pokračuje, dochází k růstu nanodrátu. Při napařování Ge atomů na vzorek dochází zároveň k růstu 2D vrstvy.

1.2. Vapor-solid-solid růst

Je vhodné zmínit, že existují i jiné, alternativní růstové techniky založené na podobném principu. Nejvýznamější alternativou VLS růstu je VSS růst (z anglického vapor-solid-solid). Tento mechanismus, jak je patrné z názvu, zahrnuje katalytickou částici v průběhu růstu v pevném stavu.

Fázový diagram s označenou oblastí VSS růstu je vidět na obr. 1.2 (vyznačeno zelenými šipkami). Za nízkých teplot (pod eutektickým bodem) se do pevné zlaté částice může rozpustit malé množství germania, pod 3% koncentrace. Stejně jako u VLS růstu je i zde katalytická částice preferenčním místem disociace molekul prekursorového plynu (pro PVD preferenčním cílem difuze germaniových atomů). Po překročení hranice rovnovážné koncentrace je snaha o vytlačení přebytečného germania. To se děje na rozhraní pevné zlaté částice a pevného germaniového vzorku. Při pokračování zásobování lze dosáhnout vertikálního růstu.

Zajímavý je tento mechanismus především tím, že v pevném katalyzátoru se rozpouští malé množství roztaveného materiálu a tak je metoda vhodná k vytváření heterostruktur s velmi ostrým rozhraním. Oproti VLS je mnohem pomalejší, což je způsobeno menší reaktivitou povrchu pevného katalyzátoru a pomalejší rychlostí difuze uvnitř pevné látky [11]. Při růstu metodou VSS vykazují nanodráty odlišné vlastnosti, než při růstu prostřednictvím tekutého katalyzátoru. Je nutné dodat, že se často jedná o případ, kdy typ růstu je tzv. VQS (vapor-quasisolid-solid), tedy, že je částice částečně v pevném a částečně v kapalném stavu. Obvykle je katalyzátor ve formě pevné částice obklopené tenkou kapalnou vrstvou, popřípadě je kapalná vrstva pouze na rozhraní pevného vzorku a pevné částice (viz obr. 1.4) [12, 13].



Obrázek 1.4: Různé difuzní modely pro růst. V případě a) jde o klasický VLS růst, kdy je katalyzátor v kompletně kapalném stavu. b) ukazuje situaci, kdy je kov v částečně roztaveném stavu. Jeho povrch a rozhraní s nanodráttem jsou kapalné. U c) je kapalné pouze rozhraní mezi katalytickou částicí a nanodráttem. Převzato z [12].

VSS růst lze použít pouze u určité kombinace materiálů. Ke zjištění, který typ růstu je možný, můžeme přijít studiem fázového diagramu.

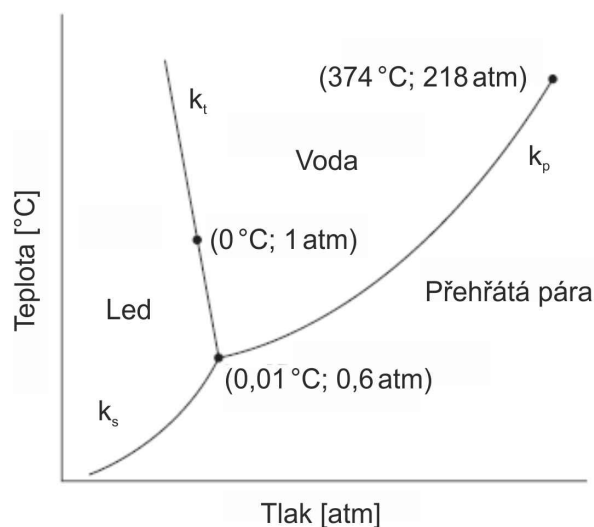
1.3. Fázový diagram

V širším měřítku lze růst krystalu chápat jako manipulaci s fázovými přechody, které vedou ke krystalizaci. K zobrazení těchto přechodů a termodynamických zákonů mezi jednotlivými fázemi nám slouží fázový diagram. To je speciální typ grafu, který ukazuje

termodynamické podmínky (tlak, teplota, složení, entropie, objem,...), za kterých se objevují rozdílné fáze a kde jsou tyto fáze v termodynamické rovnováze. Základní dělení je podle počtu přítomných složek na jednosložkové (unární), dvousložkové (binární), trojsložkové (ternární), atd. [14].

1.3.1. Unární fázový diagram

Nejjednodušším typem je jednosložkový fázový diagram. Takovéto systémy nemají žádnou změnu složení a proměnlivými parametry jsou teplota a tlak. Jeho klasickým příkladem je fázový diagram vody (viz obr. 1.5). Zde jsou fázemi přímo jednotlivé skupenství hmoty a graf je rozdělen na tři regiony, které náleží jednotlivým fázím. Oblasti jsou od sebe odděleny třemi křivkami, které se nazývají křivka syté páry k_p , křivka tání k_t a křivka sublimace k_s . V bodech těchto křivek mohou existovat fáze, které křivku obklopují. Tím se dostáváme k bodu, kde se stýkají všechny křivky, který se nazývá trojný bod. Zde mohou současně existovat pevný led, kapalná voda a vodní pára. Tento bod je mezinárodně uznáván jako základní teplota termodynamické teplotní stupnice. Konec křivky syté páry se nazývá kritický bod, za ním se rozdíl mezi vlastnostmi syté páry a vody stírají a je zde jen jedna fáze, která se nazývá superkritická tekutina.



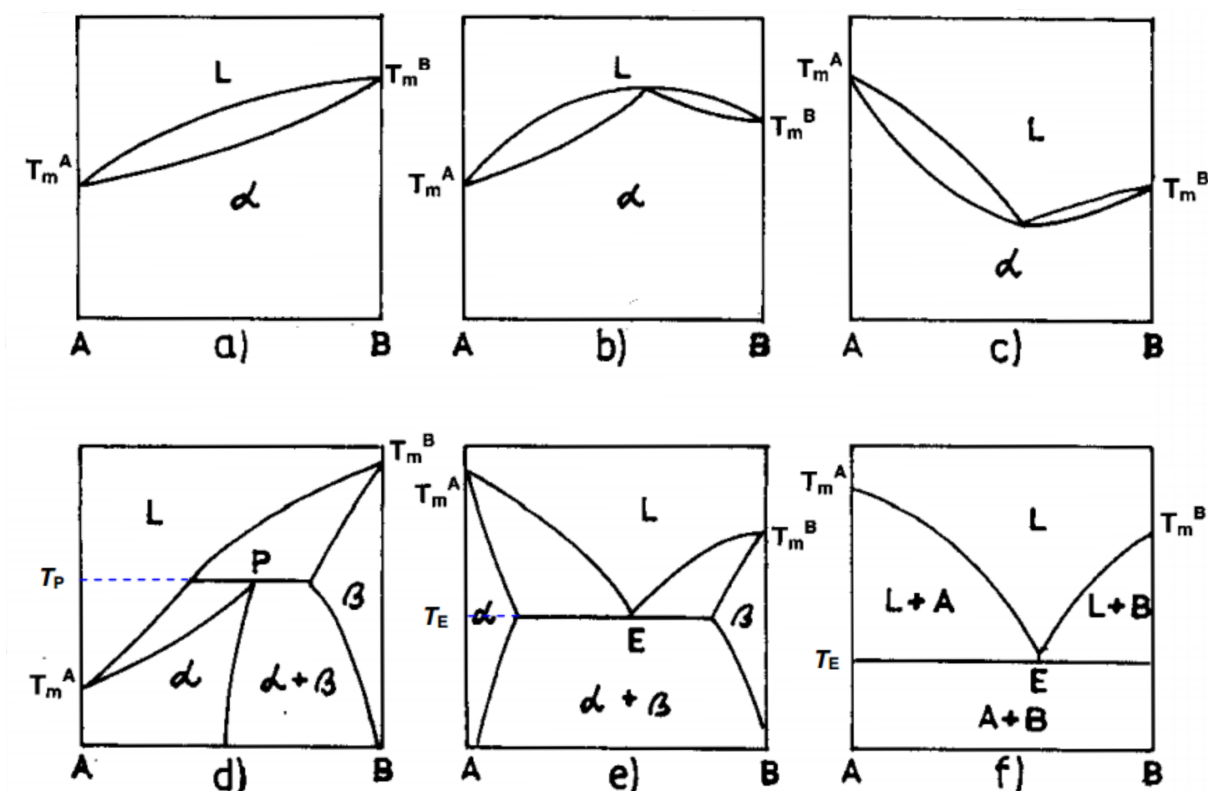
Obrázek 1.5: Fázový diagram vody.

1.3.2. Binární fázový diagram

Protože u binárních diagramů už záleží na zastoupení jednotlivých komponent, obvykle se předpokládá, že tlak je konstantní a pracuje se pouze s teplotou a složením. Holandský chemik H.W. Bakhuis Roozeboom rozřadil binární diagramy složek A-B do 5 základních typů, které jsou ukázány na obr. 1.6.

Typ I je dokonalá rozpustnost složek A i B v tuhé i kapalně fázi (obr. 1.6a) tzv. ideální typ diagramu. Typ II resp. typ III mají opět dokonalé rozpustnosti složek A i B v tuhém i kapalném stavu, ovšem s maximem resp. minimem na křivkách likvidu (horní křivka v diagramu, která představuje mezní složení kapaliny, s níž koexistuje pevná fáze) a solidu (spodní křivka, která udává mezní složení pevné fáze v koexistenci s kapalinou). Teploty těchto fázových přeměn jsou vyšší resp. nižší než teploty tání samostatných složek T_m^A , T_m^B ,

1.3. FÁZOVÝ DIAGRAM



Obrázek 1.6: 5 typů binárního fázového diagramu podle Roozebooma. a) je typ I s dokonalou rozpustností složek A i B v pevném i kapalném stavu. b) je typ II s dokonalou rozpustností složek A i B v pevném i kapalném stavu s maximem na křivkách likvidu i solidu. c) je typ III s dokonalou rozpustností složek A i B v pevném i kapalném stavu s minimem na křivkách likvidu i solidu. d) je typ IV charakteristický peritektickou přeměnou $\alpha \leftrightarrow L + \beta$. e) je typ V s eutektickou reakcí $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ a částečnou rozpustností v tuhém stavu. f) je typ VI s eutektickou reakcí $L \leftrightarrow A + B$. Převzato z [15].

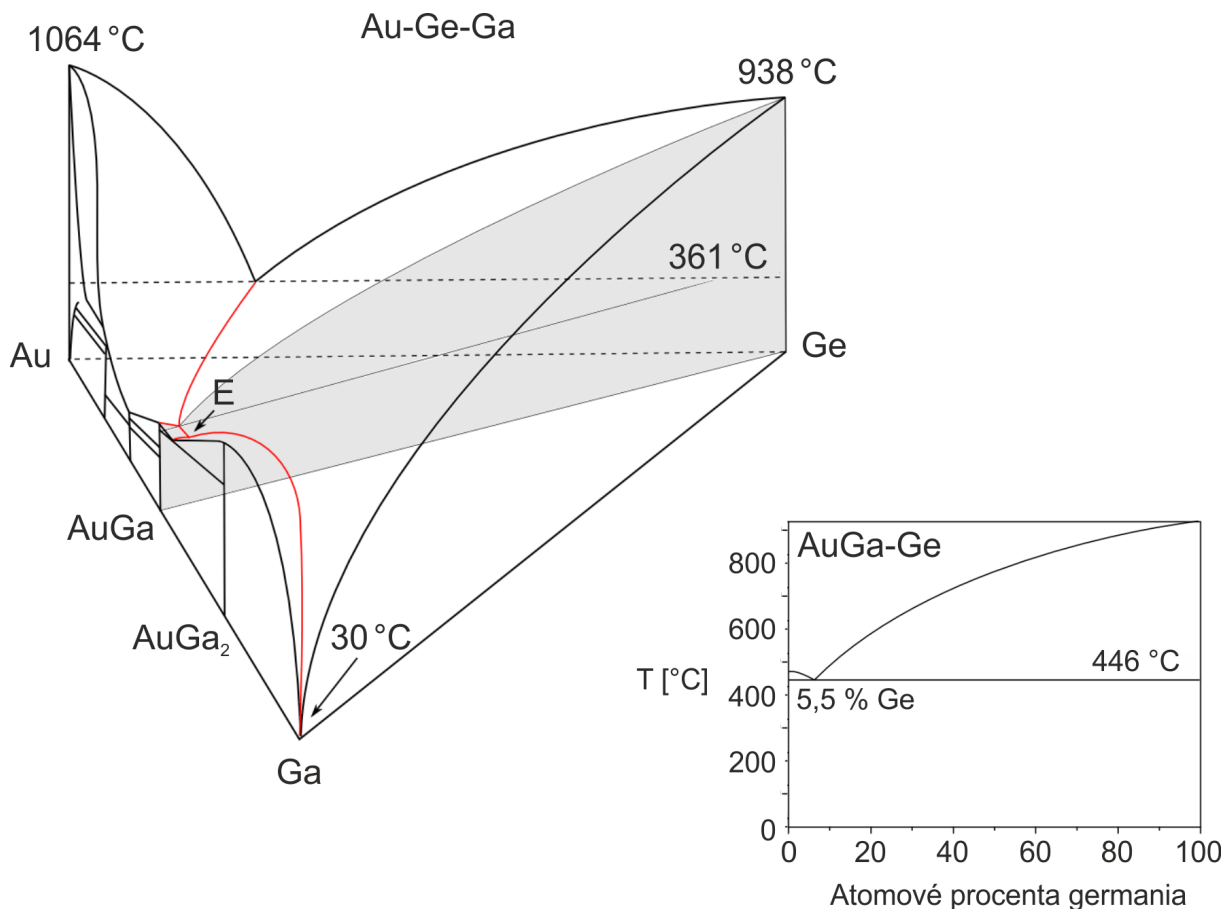
jak je zřejmé z obr. 1.6b resp. 1.6c. Další, IV. typ binárního fázového diagramu, je spojen s tzv. peritektickou reakcí $\alpha \leftrightarrow L + \beta$. Pokud zahřejeme systém A-B na peritektickou teplotu T_P , dojde k reakci mezi kapalnou fází L a pevnou fází beta. Produktem reakce je nová pevná fáze alfa, která má složení odpovídající koncentraci peritektického bodu P (obr. 1.6d). Peritektická teplota je vždy mezi teplotou tání jednotlivých složek T_m^A a T_m^B .

Poslední, vzhledem k zaměření této diplomové práce nejvýznamnější, typ V binárního fázového diagramu obsahuje tzv. eutektickou přeměnu $L \leftrightarrow \alpha + \beta$. Složky alfa a beta systému A-B přivedené na eutektickou teplotu T_E reagují za vzniku kapalně slitiny L. Eutektická teplota je tedy nejnižší teplota, při které se může vyskytovat tavenina. Zároveň je vždy nižší než teploty tání jednotlivých komponent T_m^A a T_m^B . Tento graf se nazývá fázový binární diagram s částečnou rozpustností v tuhém stavu (obr. 1.6e). Posledním diagramem je podtyp předchozího, typ Va, který také zahrnuje eutektickou reakci, ale přímo mezi složkami A a B ($L \leftrightarrow A + B$), protože tyto jsou naopak úplně nerozpustné v pevném stavu (obr. 1.6f) [15].

VSS růst je možný pouze v případě, že typ systému je V (viz obr. 1.2) a VLS růst je možný jak u typu V tak u Va (např. již zmíněná kombinace Au-Si).

1.3.3. Ternární fázový diagram

Pokud jsou v systému obsaženy tři složky A, B a C, je zapotřebí k jejich zobrazení tří os. Pro znázornění se používá trojbokého hranolu, jehož základnou je rovnostranný trojúhelník. V jeho vrcholech jsou jednotlivé čisté složky a jeho strany jsou binárními diagramy složek AB, BC a CA, protože zastoupení třetí složky je zde nulové. Osa teplot je orientována podél výšky hranolu. Interpretace takového grafu je velmi složitá a častěji se užívají dvourozměrné diagramy, které představují jednotlivé řezy prostorového ternárního diagramu. Na obr. 1.7 je pro ilustraci prostorový ternární diagram slitiny Au-Ga-Ge s příslušným řezem. Lze si povšimnout, že eutektický bod samostatných binárních systémů se do ternárního prostorového grafu promítne jako křivka. Lokální minimum se nazývá ternární eutektikum a na obrázku je označeno písmenem E.



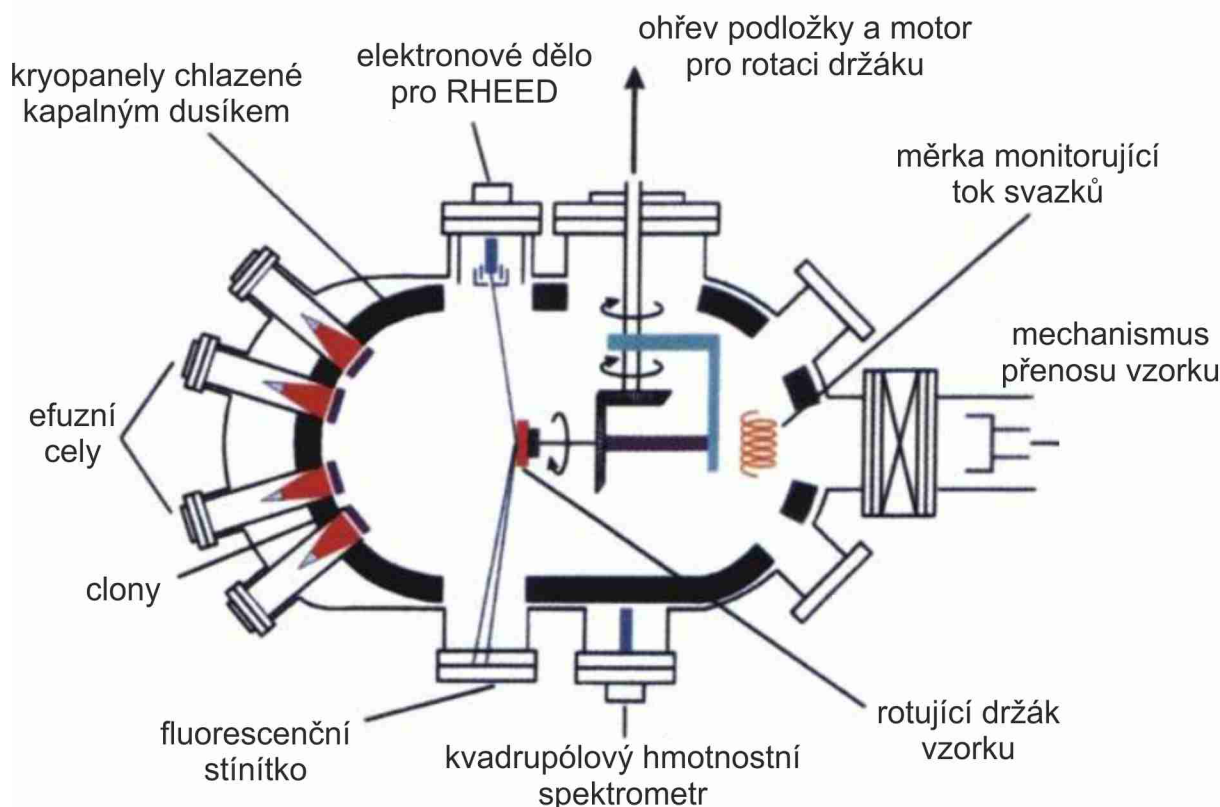
Obrázek 1.7: Ternární fázový diagram systému Au-Ge-Ga s vyznačeným eutektickým bodem. Interpretace celého objemu hranolu je složitá, protože ukazuje všechny možné vzájemné kombinace materiálů. Je proto vhodné zvolit si konkrétní kombinaci a provedením řezu získat binární diagram. Pro demonstraci byl vybrán binární diagram kompozitu 50 % Au a 50 % Ga s Ge. Obrázek poskytl Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

1.4. Molekulární svazková epitaxe (MBE)

V komoře molekulární svazkové epitaxe (MBE) (ukázka na obr. 1.8) ve výzkumném středisku CEITEC VUT probíhala jen část experimentů. Větší část jich probíhala ve

1.4. MOLEKULÁRNÍ SVAZKOVÁ EPITAXE (MBE)

zjednodušené vakuové komoře v Laboratoři tenkých vrstev a povrchů na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Jedná se o podobnou aparaturu jen s tím rozdílem, že komora není tak rozsáhlá, neobsahuje takové množství efuzních cel a měřicích technik a je zde možné dosáhnout pouze vysokého vakua (HV).



Obrázek 1.8: Schematické znázornění obvyklého uspořádání MBE komory. Přidané metody ke kontrole depozice in-situ se mohou lišit, často se zde vyskytuje RHEED a měrka, která monitoruje tok svazků (fluxmetr). Převzato z [15].

MBE je metoda růstu epitaxních vrstev v podmínkách ultravysokého vakua (UHV) za použití atomárních či molekulových svazků. Svazky jsou generovány termálně z efuzních cel a schopny chemicky interagovat na zahřátém vzorku. Cely jsou udržovány na patřičné teplotě tak, aby měl svazek požadovanou intenzitu. V současné době je možno touto metodou připravovat vrstvy oxidů, kovů či polovodičů.

To, co vyzdvihuje MBE metody oproti ostatní depozičním technikám, je mnohem přesnější kontrola nad růstovými podmínkami. Jeho velkou výhodou je prostředí UHV, nejenom proto, že zajišťuje vysokou čistotu okolí a tedy i depozice, ale i proto, že růst může být kontrolován in-situ metodami sloužícími k analýze povrchů jako jsou Augerova elektronová spektroskopie (AES), která dokáže rozpoznávat povrchové složení, nebo difrakce vysokoenergiových elektronů (RHEED), která nabízí informaci o krystalové struktuře a povrchových rekonstrukcích. Prostředí UHV je podstatné pro metodu MBE i z dalšího důvodu. Mezi vzorkem a efuzními celami je poměrně velká vzdálenost a je žádoucí minimalizovat počet srážek deponovaných atomů s atomy zbytkové atmosféry po cestě ke vzorku [17].

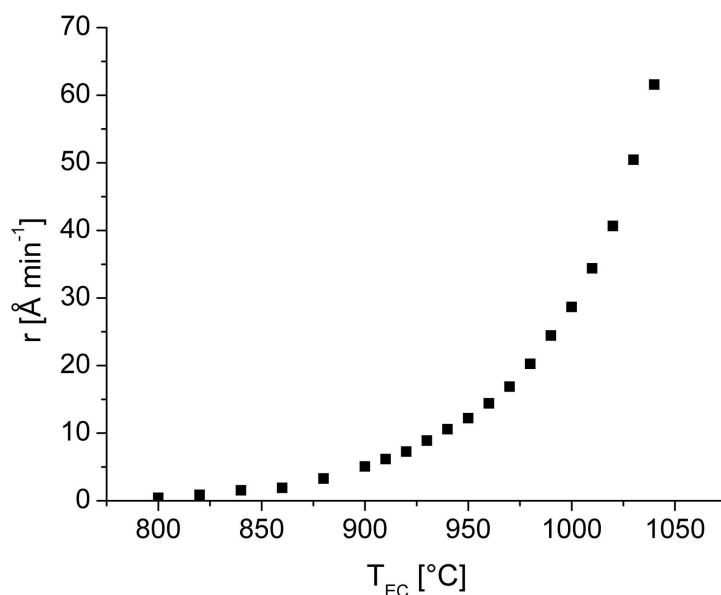
Efuzní cely vytvářejí atomární nebo molekulové svazky a ty míří na vzorek. Pomocí manipulace s clonami je možno vystavovat vzorek na přesně určený časový úsek toku

atomů či molekul požadovaného materiálu. Souběžným napařováním z více cel lze materiál dopovat nebo vytvářet slitiny, postupným napařováním je možné získávat heterostruktury. Vzorek je umístěn na ohřívaném držáku s možností rotace, která se používá zejména pro zajištění homogenního růstu na celém povrchu.

Zdroj elektronů pro RHEED o energiích 5 keV - 30 keV míří na vzorek pod velmi malým úhlem (do 8°), který zaručuje malou hloubku průniku do vzorku i přes vysokou energii. Difraktované elektrony poté dopadají na fluorescenční stínítko umístěné naproti elektronovému dělu za vzniku difrakčního obrazce. RHEED je metoda velmi citlivá na povrchové uspořádání a proto vhodná do MBE aparatur [18]. Kromě toho je v MBE komoře obvykle i několik metod sloužících k rozlišení a měření atomárních svazků. Níže jsou popsány ty nejčastěji používané.

Kvadrupólový hmotnostní spektrometr umožňuje rozlišovat ionty podle poměru náboje a hmotnosti (Q/m) a je založen na principu oscilujících elektrických polí, které je vytvářeno čtyřmi pólovými nástavci. Měrka monitorující tok svazků je obvykle ionizačním vakuometrem. Principem je měření elektrického proudu mezi elektrodami. Pokud se molekula nebo atom srazí s proudem elektronů, vzniká iont. Množství vzniklých iontů je úměrné hustotě svazku a tudíž jeho toku.

Často používaným způsobem zjišťování depoziční rychlosti je měření rezonanční frekvence křemíkového krystalu. Při dopadu a zachycení atomu na povrch měřícího krystalu se změní jeho hmotnost a tím i rezonanční frekvence. Množství nadeponovaného materiálu se pak dá spočítat ze změny rezonanční frekvence [19]. Experimentální ukázka měření rychlosti depozice pomocí křemenného krystalu je vidět na obr. 1.9. Takto byla měřena depoziční rychlost galiové efuzní cely nainstalované v komplexu MBE ve výzkumném středisku CEITEC VUT v závislosti na teplotě kalíšku efuzní cely.



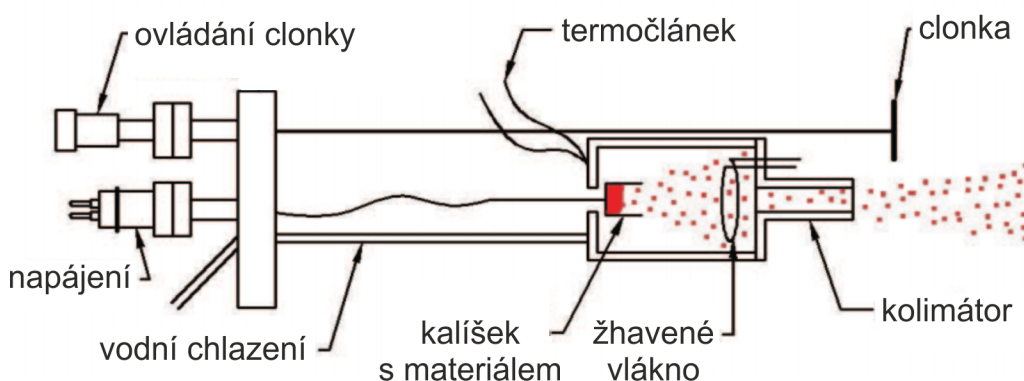
Obrázek 1.9: Kalibrace galiové cely, která je součástí UHV komplexu ve výzkumném středisku CEITEC VUT. Depoziční rychlost byla měřena prostřednictvím změny rezonanční frekvence křemenného krystalu.

1.5. Efuzní cely pro MBE

Konstrukce efuzní cely je schematicky znázorněna na obr. 1.10. Zdroj materiálu vycházejícího z efuzní cely je buď ve formě pevné tyče nebo je uložen v pevné fázi v kalíšku. Pro depozici z tyče je nutné natavit jeden z konců tak, aby vznikla kapka materiálu, ze které se dochází k vypařování atomů. Běžnějším způsobem je použití kalíšku, který slouží jako zásobník depozičního materiálu [20].

Existují dva způsoby ohřevu v efuzních celách. První je přímý ohřev za pomoci odporového drátu, kdežto druhý způsob zahrnuje bombardování proudem elektronů, kdy je na kalíšek přivedeno vysoké napětí. Elektrony vznikají termoemisně ze žhaveného vlákna a jsou schopny ohřát materiál na velmi vysoké teploty. Teplota kalíšku je snímána termočlánkem a ohřev je často stabilizován a řízen pomocí PID regulátoru s přesností lepší než $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Atomy materiálu, které z kalíšku vylutují, se mohou v průběhu letu srazit s elektrony a tím se ionizovat. Měřením iontového proudu, který dopadá na kolimátor, lze poměrně přesně zjistit celkový tok částic [21].

Svazek atomů se fokusuje kolimátorem, který má obvykle tvar duté trubičky dané délky. Čím delší je, tím je svazek fokusovanější, ovšem na úkor počtu vystupujících částic. Ústí kolimátoru je opatřeno clonkou, která je schopna okamžitě zahájit či zablokovat depozici. Velmi důležitou součástí každé cely je chlazení, protože depoziční materiál se obvykle zahřívá na velmi vysoké teploty a některé součásti cely by mohly být vysokou teplotou přinejhorším poškozeny, přinejlepším by začalo nežádoucí odplyňování.



Obrázek 1.10: Schématické znázornění efuzní cely a jejích hlavních součástí. Převzato z [20].

2. Příprava katalytických částic

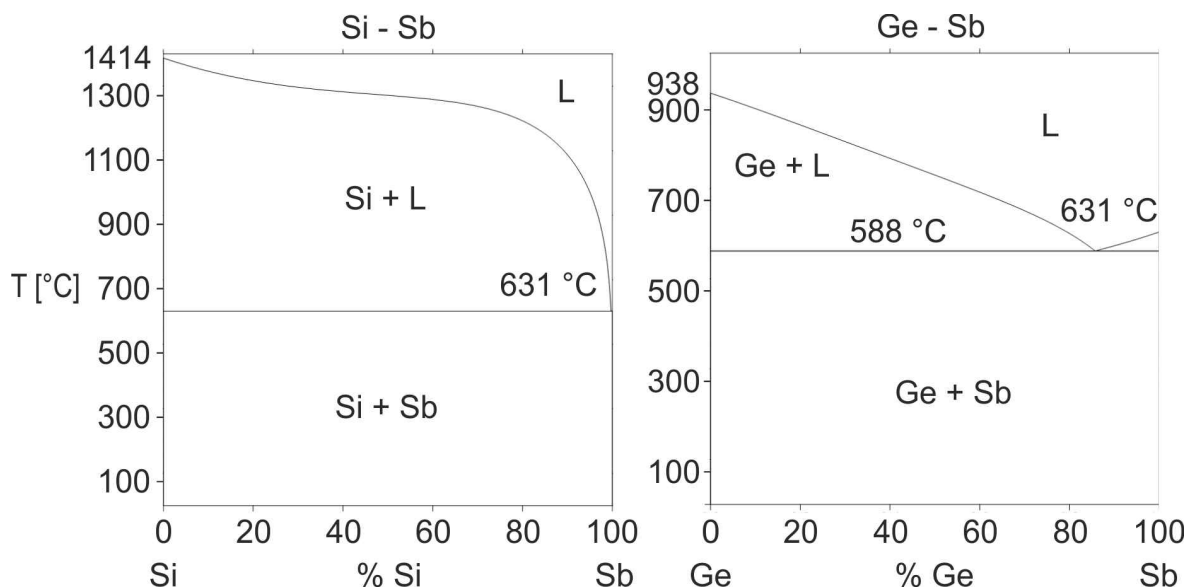
Velká část polovodičových nanodrátků potřebuje pro svůj růst katalyzátor v podobě kovové částice. Volba částic, ať už se jedná o jejich složení, velikost nebo způsob nanesení, ovlivňuje výsledné vlastnosti nanodrátků. Následující kapitola podává stručný výčet kovů použitelných jako katalytické částice a uvádí možnosti jejich nanášení na substrát.

V současné době je nejpoužívanějším katalyzátorem pro růst polovodičových nanodrátků zlato. Důvody, proč je zlato úspěšnější katalyzátor než ostatní materiály, ještě nejsou zcela objasněny. Několik vysvětlení připisuje tuto skutečnost vlastnostem zlata jako je chemická a tepelná stabilita, odolnost vůči oxidaci a jiným parazitickým jevům, vysoká difuzivita nebo jeho schopnosti vytvářet nízkoteplotní tekuté slitiny s rosteným materiálem [22].

Velkou výhodou oproti jiným materiálům je, že nanodrátky vytvořené pomocí zlatých katalyzátorů jsou mnohem kvalitnější (tvar, čistší krystalová struktura, epitaxní růst pod definovaným úhlem, obvykle ve směru $\langle 111 \rangle$) a je možné růst nanodrátky v širších škálách klíčových parametrů [23].

Zlato je však považováno za kontaminaci ve struktuře polovodičů. Chová se jako rekombinační centrum pro volné nosiče náboje, a proto může snižovat mobilitu nosičů, dobu života a difuzní délku [24]. Další nevýhodou může být vysoká rozpustnost rostených materiálů ve zlatě. Tato skutečnost sice umožňuje jednoduše růst nanodrátky, ale může to znamenat problém při potřebě ostrého rozhraní v heterostrukturách, protože se částice chová jako zásobník (tzv. reservoir effect) a postupně uvolňuje rostený materiál [6]. Posledním problémem je obtížné odstranění zlatého katalyzátoru z vytvořených nanostruktur. Proto je v současné době zvýšeno úsilí věnované hledání jiných možností.

Prozatím jediná publikovaná klasifikace katalyzátorů [26] je podle jejich rozpustnosti v křemíku a schopnosti tvořit s křemíkem silicidy. Z toho je zřejmé, že v drtivé většině případů se vědci zaměřují na růst právě křemíkových nanodrátků. Naštěstí je svými vlastnostmi velmi podobný germaniu a ve většině případů jsou ve fázových diagramech, a tedy rozpustnosti, jen minimální rozdíly. Výjimkou je antimon (Sb), jak ilustruje srovnání fázových diagramů příslušných slitin na obr. 2.1.



Obrázek 2.1: Binární fázové diagramy Si-Sb a Ge-Sb ukazující rozdílné rozpustnosti v antimonu. Převzato z [25].

Tento způsob rozdělení vymezuje 3 hlavní skupiny prvků.

Katalyzátory typu A jsou takové, se kterými má germanium fázový diagram obsahující pouze jeden dominantní eutektický bod. Koncentrace germania v tomto bodě je vyšší než 10 %. Nadto je nutné, aby daný prvek netvořil germanidy. Na obr. 2.2 jsou označeny červeným pozadím.

Ve skupině katalyzátorů typu B jsou kovy, které rovněž netvoří germanidy a opět mají jeden eutektický bod ve fázovém diagramu s germaniem. Rozdílem je, že eutektický bod je v místech velmi nízkých koncentrací germania (pod 1 %). Na obr. 2.2 jsou označeny žlutým pozadím.

Posledním typem je C, jejichž fázový diagram ukazuje přítomnost jednoho nebo více germanidů a nejnižší eutektický bod je za velmi vysokých teplot (nad 800 °C). Na obr. 2.2 jsou označeny modrým pozadím.

U některých prvků by sice mohl být katalyzován růst (podle jejich fázových diagramů), ale vykazují vysokou tenzi par. Tato vlastnost limituje jejich použití jako katalytických částic [26]. Na obr. 2.2 jsou označeny bílým pozadím.

									Al	Si	P
Ti	V	Cr	[27] [28] [29] Mn	[30] [31] Fe	[27] Co	[27] [32] [33] Ni	[34] [35] [36] Cu	Zn	Ga	Ge	As
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	[37] [38] [39] Ag	Cd	[40] In	[41] [42] Sn	[40] Sb
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	[43] [44] [45] Au	Hg	Tl	Pb	[46] [47] [48] Bi

Obrázek 2.2: Část periodické tabulky rozdělená podle rozpustnosti prvků v germaniu. Na červeném pozadí jsou prvky typu A, které netvoří germanidy a eutektický bod obsahuje nad 10 % germania. Žluté pozadí patří prvkům, které rovněž netvoří germanidy, ale eutektický bod obsahuje méně než 1 % germania. Na modrém pozadí jsou prvky, které mohou mít s germaniem víc eutektických bodů a minimální teplota tání této slitiny je vyšší než 800 °C. Tyto prvky zároveň tvoří germanidy. Prvky s vysokou tenzí par, které pro růst nanodráťů nejsou vhodné, jsou na bílém pozadí. Nalezené publikace pro germaniové nanodráty rostené pomocí jednotlivých katalyzátorů jsou v tabulce uvedeny. Upraveno podle [26].

Některé publikace ukazují růst i na vícesložkových katalyzátorech, avšak do tabulky byly uvedeny publikace, kde byla použita pouze jednosložková katalytická částice.

2.1. Stříbro

Stříbro vykazuje množství podobných vlastností jako má zlato (vysoká difuzivita, nízký bod tání, krystalová struktura atd.), a proto se jeví jako jeho vhodná náhrada. Oproti zlatu je stříbro „ochotnější“ oxidovat, což mu přináší lepší použití pro nanodráty tvořené oxidy (ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3), avšak může komplikovat růst [38].

Elektronová struktura je sice podobná jako u zlata a tudíž nevhodná pro elektronický průmysl, nicméně stále vhodnější než zlato. Jako názorný příklad lze uvést rozdíl mezi křemíkovým nanodrátem rostoucím pod zlatou a stříbrnou nanočásticí. Křemík má zakázaný pás široký 1,11 eV. Zlato zde tvoří dvě energiové hladiny uvnitř zakázaného pásu. Akceptorovou hladinu 0,54 eV pod vodivostním pásem a donorovou hladinu 0,29 eV nad valenčním pásem. Čím blíže je hladina ke středu zakázaného pásu, tím víc ovlivňuje elektronické vlastnosti. Stříbro má energiové hladiny 0,29 eV pod vodivostním pásem a 0,26 eV nad valenčním pásem, což z něj dělá zajímavou alternativu minimálně pro růst křemíkových nanodrátů [49].

2.2. Metody vytváření kovových nanočástic

Ačkoli historie použití kovových nanočástic sahá až do antiky, intenzivní výzkum začal až na začátku 19. století. Roku 1908, kdy prof. Gustav Mie popsal pozoruhodné optické vlastnosti kovových nanočástic [50], se tvoří relativně nová odnož fyziky, plasmonika. Tento popis rozpoutal velký zájem o vlastnosti nanočástic. Proto existuje množství metod výroby a depozice nanočástic na povrch vzorku. V následujícím textu jsou stručně zmíněny pouze ty, které se používají v laboratoři ústavu fyzikálního inženýrství a v laboratořích výzkumného střediska CEITEC VUT a které by zároveň mohly být pro budoucí výzkum růstu nanodrátů zajímavé. Porovnání jejich nejdůležitějších parametrů je uvedeno v tab. 2.1. a jejich stručný popis nabízí několik následujících odstavců [6].

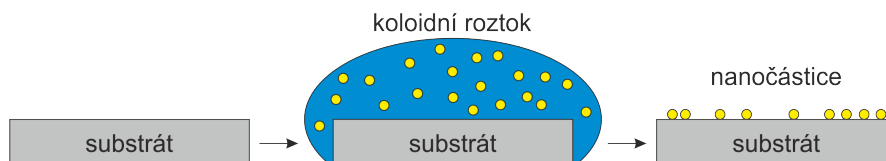
Způsob nanesení	Rozsah průměrů	Kontrola průměrů	Kontrola hustoty	Kontrola pozice	Výtěžnost	Jednoduchost metody	Cena
Koloidní roztok	Velmi široký	Velmi dobrá	Omezená	Obtížná	Velmi vysoká	Jednoduchá	Nízká
Z tenké vrstvy	Široký	Velmi omezená	Velmi omezená	Nelze kontrolovat	Velmi vysoká	Jednoduchá	Střední
EBL a depozice	Limotován	Dobrá	Velmi dobrá	Velmi dobrá	Nízká	Střední	Vysoká
EBID	Velmi široký	Dobrá	Velmi dobrá	Velmi dobrá	Velmi nízká	Složitá	Velmi vysoká

Tabulka 2.1: Srovnání metod vytváření nanočástic. Upraveno podle [6].

2.2. METODY VYTVÁŘENÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC

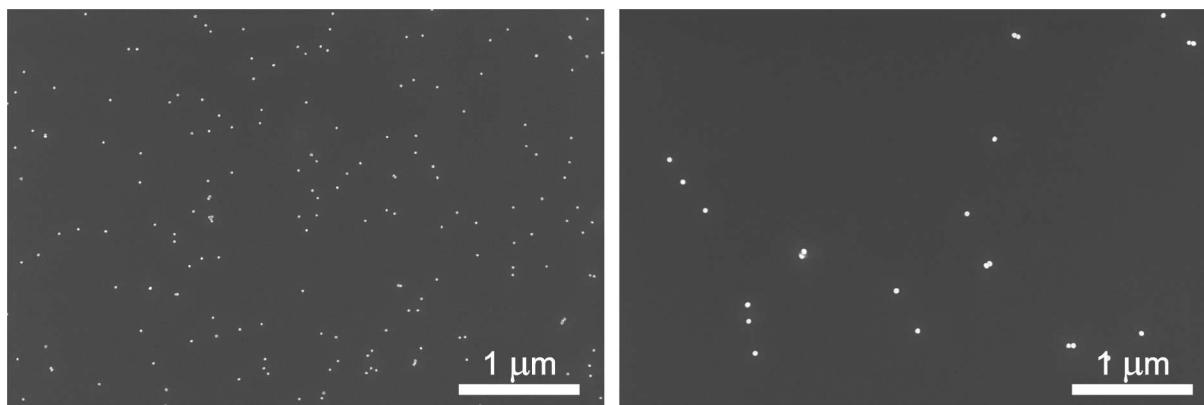
- Částice nanesené z koloidního roztoku

Koloidní roztoky jsou průmyslově vyráběné a na trhu je jich celá řada. Je možno vybírat nejen z různých materiálů (Au, Ag, Pt, Cu, Pd...), ale i různých přesně definovaných velikostí. Nanesení nanočástic na vzorek je poměrně jednoduché (obr. 2.3), spočívá pouze v ponoření vzorku do koloidního roztoku. Nevýhodami, které si s sebou tento způsob depozice nanočástic nese, je kontaminace povrchu a neschopnost určovat polohu usazení nanočástic, pokud není vzorek nějakým způsobem předpřipraven. Hustota pokrytí je závislá na době ponoření vzorku v koloidním roztoku.



Obrázek 2.3: Postup nanášení částic z koloidního roztoku. Po vybrání vhodného vzorku je tento ponořen do koloidního roztoku. Hustota pokrytí je úměrná době ponoření vzorku v koloidním roztoku.

Pro experimenty byly využívány komerčně dostupné koloidní částice od firmy BBInternational. Konkrétně se jednalo o zlaté a stříbrné koloidní nanočástice s průměry 20 nm a 40 nm. Koloidní roztok je pro vyšší hustotu pokrytí vhodné modifikovat malým množstvím kyseliny, v tomto případě byla použita 5% kyselina chlorovodíková (HCl). Ukázka vzorků pokrytých nanočásticemi je na obr. 2.4.



Obrázek 2.4: Povrch germaniových vzorků s orientací (111) pokrytých nanočásticemi nanesenými z koloidních roztoků. V případě vlevo se jedná o stříbrné nanočástice s průměrem 20 nm, kde byl koloidní roztok modifikován 1 μ l 5% kyseliny chlorovodíkové. Vpravo je vidět stříbrné nanočástice s průměry 40 nm. Pro tento případ byly použity 2 μ l. Vzorky byly vystaveny koloidnímu roztoku na dobu 10 minut. Ačkoliv se při nanášení často jedná o různé materiály nanočástic, depozice obvykle probíhá s minimálním rozdílem a výtěžek je pro stejný rozměr nanočástic velice podobný.

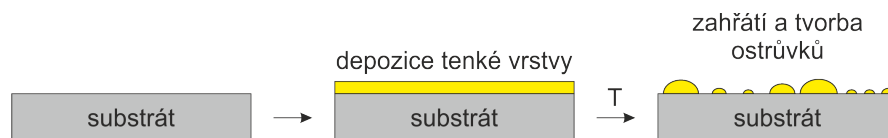
Germaniové vzorky s orientací (111) byly ponořeny do příslušných směsí na 10 min. Obě směsi sestávaly z 450 μ l koloidního roztoku se stříbrnými částicemi modifikovaného pro průměr 20 nm (na obr. 2.4 vlevo) 1 μ l 5% kyseliny chlorovodíkové. V případě použití 40 nm stříbrných nanočástic byla používána vyšší koncentrace, konkrétně 2 μ l 5% kyseliny chlorovodíkové, protože po prvním experimentu se stejným množstvím kyseliny jako pro ostatní roztoky byla na povrchu příliš malá hustota pokrytí. V případě zlatých nanočástic obou průměrů byla postačující modifikace

2. PŘÍPRAVA KATALYTICKÝCH ČÁSTIC

pomocí 1 μl 5% kyseliny chlorovodíkové. Uvedený způsob nanášení koloidních částic byl použit i pro další experimenty.

- Nadeponování tenké vrstvy a její následné zahřátí

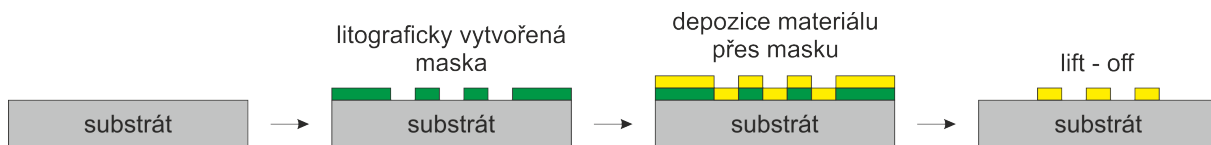
Při této metodě je napařena tenká vrstva o tloušťce několika nm. Ta je následně přivedena na vysokou teplotu, což vede k tvorbě ostrůvků různých velikostí (obr. 2.5). Velikosti a hustota pokrytí částicemi závisí tloušťce tenké vrstvy, teplotě a době zahřívání a vlastnostech materiálů. U této metody nejsme nuceni zabývat se problémy související s kontaminací vzorku, protože vše probíhá ve vakuovém prostředí. Jedná se o metodu levnou, relativně jednoduchou a vhodnou zejména ke studiu vlivu velikosti katalytických částic na vlastnosti drátů, protože poskytuje různé průměry částic na jednom vzorku.



Obrázek 2.5: Postup výroby nanočástic pomocí depozice tenké vrstvy a jejího následného zahřátí. Na vybraný vzorek je ve vakuové komoře nadeponována tenká vrstva materiálu. Po následném zahřívání vznikají ostrůvky různých velikostí.

- Částice vytvořené pomocí litografie

V podstatě se jedná o rozšíření předchozí metody o deponování přes masku vytvořenou litograficky (viz obr. 2.6). Metoda je časově náročná a drahá, nicméně umožňuje nanášet částice definovaných rozměrů na přesně určené místo. Po takzvaném "lift-off" procesu (odstranění rezistu, které zanechá deponovaný materiál pouze na místech, kde byl předtím exponován a vyvolán) je povrch obvykle kontaminován molekulami rezistu, přičemž nejběžnějším rezistem je PMMA (polymethylmethakrylát).

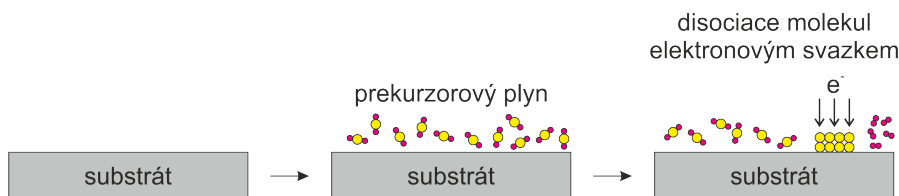


Obrázek 2.6: Schéma výroby nanočástic depozicí materiálu přes litograficky vytvořenou masku. Prvním krokem je na vzorku vytvořit masku (pro dosažení malých struktur obvykle pomocí elektronové litografie). Přes ni se následně nadeponuje požadované množství materiálu. Poslední fází výroby je odstranění přebytečného rezistu tzv. "lift-off".

- Částice vytvořené prostřednictvím metody EBID

EBID (electron beam-induced deposition) je metoda depozice materiálu rozkladem plynného prekurzoru za pomoci elektronového svazku (obr. 2.7). V dnešní době již existují prekurzory na velké množství materiálů, nicméně kontrola chemického složení je stále velmi obtížná a nelze deponovat naprosto čistý materiál. Většinou se jedná o krystalová zrna materiálu v amorfni matici uhlíku. Zároveň je tento způsob velmi časově náročný a poměrně drahý. Na druhou stranu lze přesně ovládat velikost deponovaných struktur (až do jednotek nm) a jejich polohu na vzorku.

2.3. DVOUSLOŽKOVÝ KATALYZÁTOR



Obrázek 2.7: Postup vytváření nanočástic za pomoci rozkladu plynného prekursoru elektronovým svazkem. Vybraný vzorek je vystaven prekursorovému plynu, který obsahuje požadovaný materiál. Na ploše exponované elektronovým svazkem dochází k rozkladu molekul a následné depozici materiálu.

2.3. Dvousložkový katalyzátor

Zvolený systém, sloužící k demonstraci vytváření katalytických částic tvořených dvěma složkami, je primárně slitina stříbra a galia (AgGa). V literatuře se tato kombinace nevyskytuje v souvislosti s růstem nanovláken a je možné, že by mohla přinést obdobně zajímavý výsledek jako kombinace AuGa. Pro systém AgGaGe však dosud není publikován ternární fázový diagram [52], nicméně se dá předpokládat, že bude mít podobný tvar jako AuGaGe (viz obr. 1.7), protože stříbro a zlato jsou si jako vzácné kovy svými vlastnostmi blízké.

První způsob výroby takového katalyzátoru zahrnuje nanesení koloidních nanočástic a následnou depozici galia. Pokud je teplota vzorku dostatečně velká a tok částic malý, předpokládá se, že atomy galia budou difundovat a vázat se na stříbrnou částici.

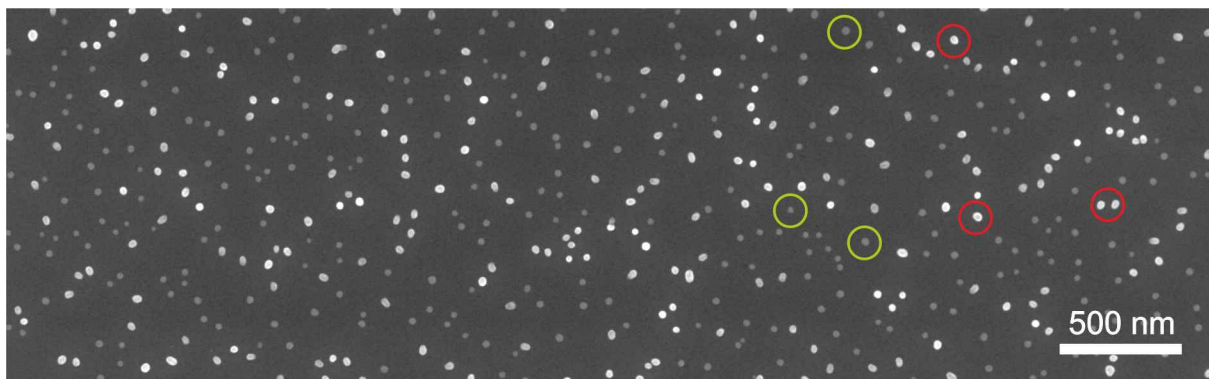
Experimenty byly uskutečněny na dvou pracovištích. Jedno z nich je MBE komora ve výzkumném středisku CEITEC VUT. Zde jsou přítomny efuzní cely pro různé materiály včetně galia, jak již naznačuje její kalibrace (viz obr. 1.9). Na této aparatuře byly experimenty prováděny se stříbrnými částicemi s rozměrem 20 nm a 40 nm z koloidního roztoku. Nejlepší výsledky jsou prezentovány níže (pro 20 nm resp. 40 nm Ag částice na obr. 2.8 a obr. 2.9 resp. obr. 2.10) a bylo jich dosaženo depozicí Ga pro tato nastavení:

- $T_S = 500^\circ\text{C}$, teplota vzorku,
- $T_{EC} = 750^\circ\text{C}$, teplota kalíšku efuzní cely,
- $t = 20\text{ min}$, doba depozice,
- $p \leq 6 \cdot 10^{-9}\text{ Pa}$, tlak v MBE komoře.

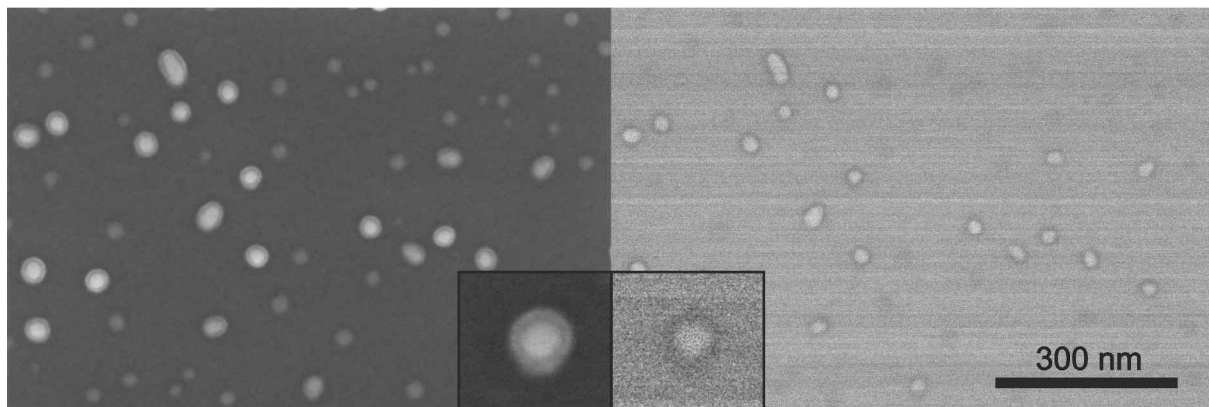
Celý povrch je rovnoměrně pokrytý jak částicemi složenými ze dvou kovů (AgGa), tak samostatnými ostrůvky čistého Ga. Jejich vzájemná vzdálenost není příliš velká, což je dáno původní velikostí nanočástic. Obr. 2.9 nabízí detailní pohled spolu se snímkem pořízeným na stejném místě pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE), který přináší lepší materiálový kontrast.

Ze snímků je patrné, že částice uvnitř struktury je tvořena jiným materiálem (Ag) než okolní slupka (Ga). Otázkou je, jestli při zvýšení teploty vytvoří tyto kovy slitinu a po ochlazení opět segregují do původního tvaru. Bohužel nebyla k dispozici in-situ technika, která by tuto hypotézu pro takto malé útvary dokázala vyvrátit či potvrdit.

Obvyklý rozměr dvousložkových částic vyrobených ze stříbrných částic (s rozměrem 20 nm) je přibližně 35 nm a rozměr okolních galiových ostrůvků se pohybuje ve velkém rozsahu do 30 nm.



Obrázek 2.8: Germaniový substrát (111) pokrytý stříbrnými nanočásticemi s rozměrem 20 nm z koloidního roztoku po depozici galia. Teplota vzorku při depozici byla 500 °C, teplota kalíšku s galiem v efuzní cele 750 °C a doba depozice 20 minut. Kontrastnější body, například ty vyznačené červenými kroužky, představují částice zčásti tvořené stříbrem a částečně galiem a tmavší body, označené zelenými kroužky, reprezentují galiové ostrůvky. Snímek pořízen pomocí elektronového mikroskopu FEI Verios 460L.



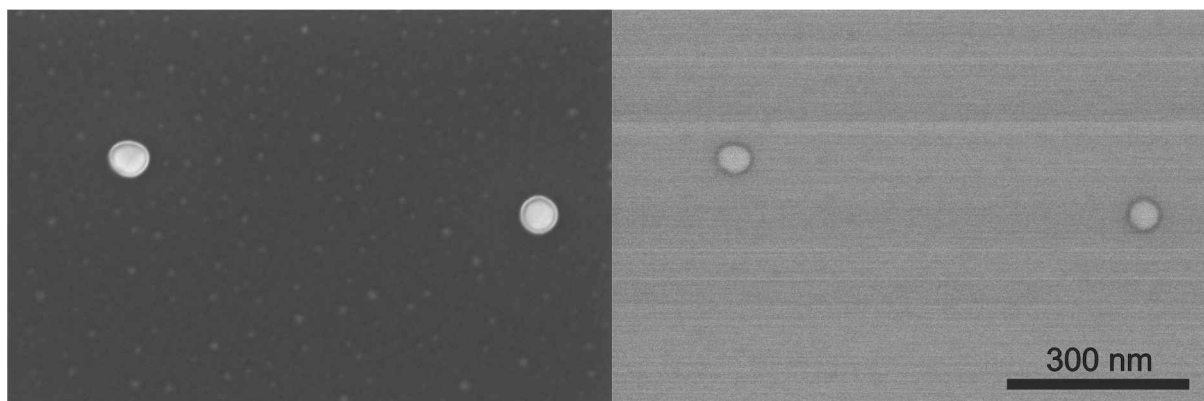
Obrázek 2.9: Detailní pohled na obr. 2.8 s příslušným snímkem z detektoru zpětně odražených elektronů. Stříbrné částice jsou obaleny vrstvou galia. Nepatrně lze na detektoru BSE vidět i galiové ostrůvky. Jedna z částic byla na ukázkou digitálně 3krát zvětšena. Obrázky vytvořeny pomocí elektronového mikroskopu FEI Verios 460L.

Další experiment si dával za cíl ověřit předpoklad, že s větším rozměrem částic se nebude měnit jejich chování při výrobě dvousložkové částice oproti menším částicím ze stejného materiálu. A jak je zřejmé z obr. 2.10, je situace pro iniciální stříbrné částice o velikostech 40 nm velmi podobná.

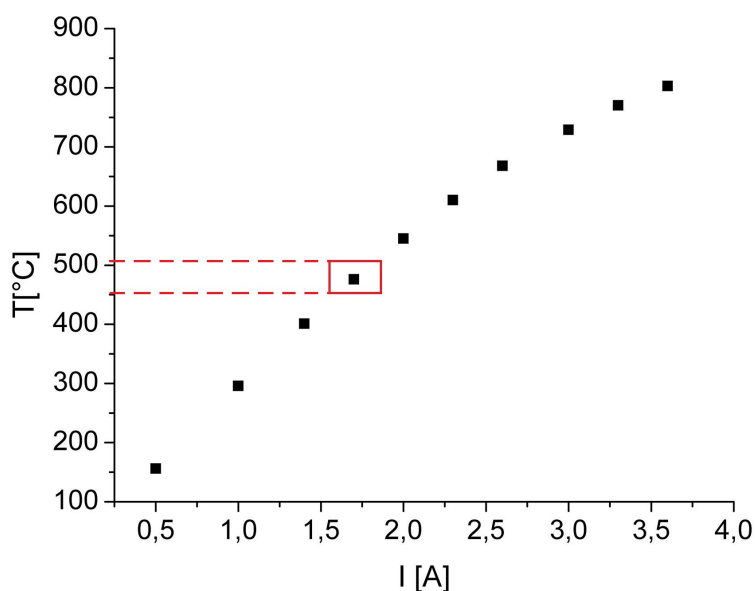
Rozměr výsledné částice se pohybuje okolo 60 nm. Povrch okolo je opět pokrytý galiovými ostrůvky různých velikostí.

Ačkoli katalytické částice vytvořené ve výzkumném středisku CEITEC VUT vypadají velice nadějně, v této aparatuře se zatím nově nainstalovaná cela pro depozici germania testuje. Zjištěné parametry byly použity pro výrobu dvousložkové částice ve stávající vakuové komoře v laboratoři povrchů a tenkých vrstev na FSI VUT v Brně. Uvnitř komory je držák vzorku vyrobený z pyrolitického nitridu boru (pBN) s možností ohřevu elektrickým proudem. Jeho teplotní kalibrace je na následujícím obr. 2.11.

2.3. DVOUSLOŽKOVÝ KATALYZÁTOR



Obrázek 2.10: Germaniový substrát (111) pokrytý stříbrnými nanočásticemi o velikostech 40 nm nanesenými z koloidního roztoku po depozici galia. Teplota vzorku při depozici byla 500 °C, teplota kalíšku s galiem v efuzní cele 750 °C a doba depozice 20 minut. Na BSE snímku lze opět vidět původní stříbrnou částici a její obal tvořený galiem. Snímky pořízeny pomocí elektronového mikroskopu FEI Verios 460L.



Obrázek 2.11: Teplotní kalibrace pBN. Barevný obdélník vyznačuje teplotní okno pro růst germaniových nanovláken použitím zlatých katalyzátorů (459 °C - 515 °C) [10].

Pokud by bylo nutné přenášet vzorek z vakuových podmínek na vzduch, mohlo by galium oxidovat. Proto byla galiová efuzní cela nainstalována do komory primárně sloužící k depozici germania a růstu nanodrátů.

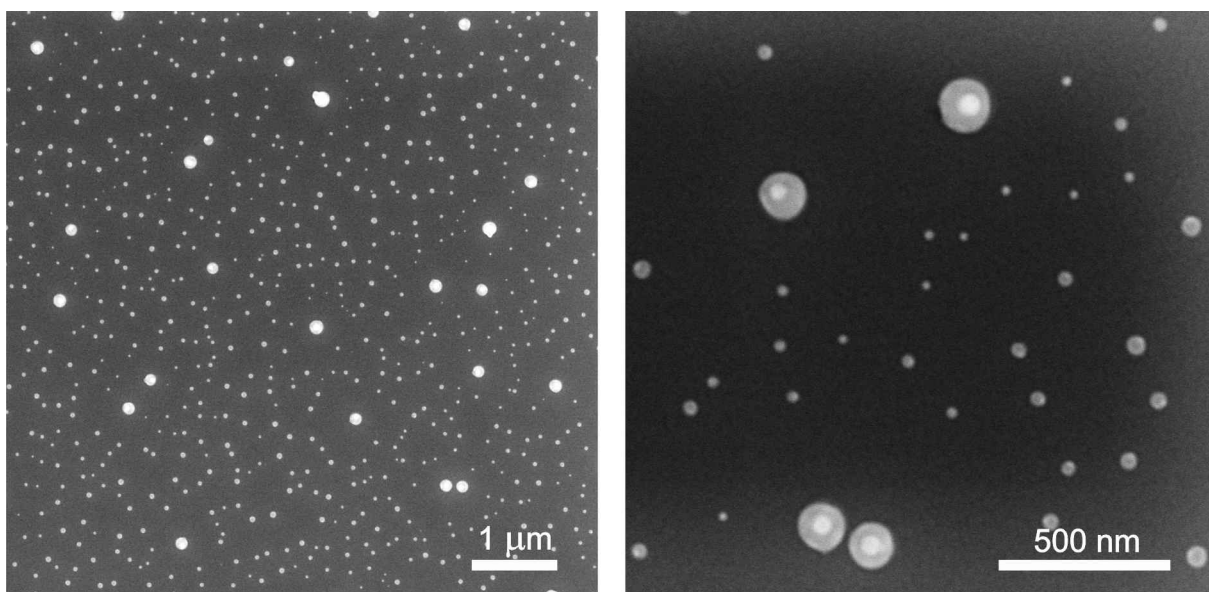
V rámci tohoto experimentálního uspořádání je však kromě nesplnění podmínek ultravysokého vakua přítomen ještě jeden problém, a tím je časová náročnost potřebná k provedení experimentu. Pro založení vzorku je totiž vždy nutné zavzdušnit a následně vyčerpát celou komoru. To má za následek oxidaci galia uvnitř cely a je tedy nezbytné její zdlouhavé odplyňování.

Pro tuto aparaturu se pro vytvoření dvousložkové částice osvědčily následující podmínky:

2. PŘÍPRAVA KATALYTICKÝCH ČÁSTIC

- $I_S = 1,67$ A, proud zahřívající vzorek, odpovídá přibližně 470°C , podle obr. 2.11,
- $p \leq 1,25 \cdot 10^{-5}$ Pa, tlak v komoře,
- $J = 80$ nA, tok iontů měřený galiovou efuzní celou,
- $t = 10$ min, čas depozice,
- $\alpha = 0^\circ$, úhel depozice vůči normále ke vzorku.

Výsledky je možné zhlédnout na obr. 2.12 pro stříbrné částice s původním rozměrem 40 nm a na obr. 2.13 pro zlaté částice o rozměrech 40 nm.



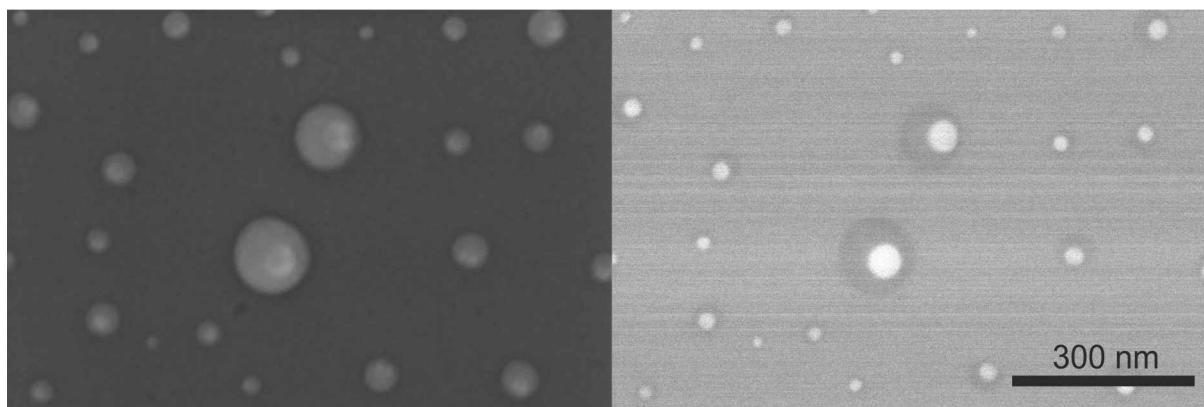
Obrázek 2.12: Příprava dvousložkových částic vytvořených depozicí galia na substrát pokrytý stříbrnými nanočásticemi s rozměrem 40 nm. Tok iontů galiové cely byl 80 nA a deponovalo se po dobu 10 minut při teplotě vzorku 470°C . Přehledový obrázek vlevo ukazuje několik částic vzniklých spojením stříbrné nanočástice s nadeponovanými atomy galia. Ostrůvky okolo jsou složeny pouze z galia. Detail, kde je možné zhlédnout i stříbrnou částici obklopenou galiovým obalem, je vidět na pravém snímku. Snímky pořízeny na elektronovém mikroskopu Verios 460L od firmy FEI.

Stříbrné částice jsou dobře rozeznatelné i v detektoru sekundárních elektronů, protože každý materiál má různý výtěžek pro různou kinetickou energii dopadnuvších elektronů. V případě stříbra je emitováno přibližně dvakrát víc sekundárních elektronů než pro galium (pro 2 keV) [51], proto zde není demonstrován BSE snímek. Velikost vzniklých částic se pohybuje okolo 120 nm a je jimi rovnoměrně pokrytý celý povrch stejně jako galiovými ostrůvky s různými velikostmi do 40 nm.

Experiment se stejnými parametry byl proveden pro 40 nm zlaté nanočástice nanesené z koloidního roztoku s výsledkem ukázaným na následujícím obr. 2.13.

Pro tuto kombinaci není kontrast za pomoci sekundárních elektronů tak patrný, a proto je přiložen snímek z BSE detektoru k lepšímu rozeznání struktury. Zlaté částice uvnitř struktur mají velký rozsah průměrů 20 nm–50 nm. Byly nanesené z koloidního roztoku s uvedeným nominálním průměrem 40 nm a jejich velikost by proto měla být v rámci udávané nepřesnosti totožná. Zatím není jasné, co tuto anomálii způsobuje.

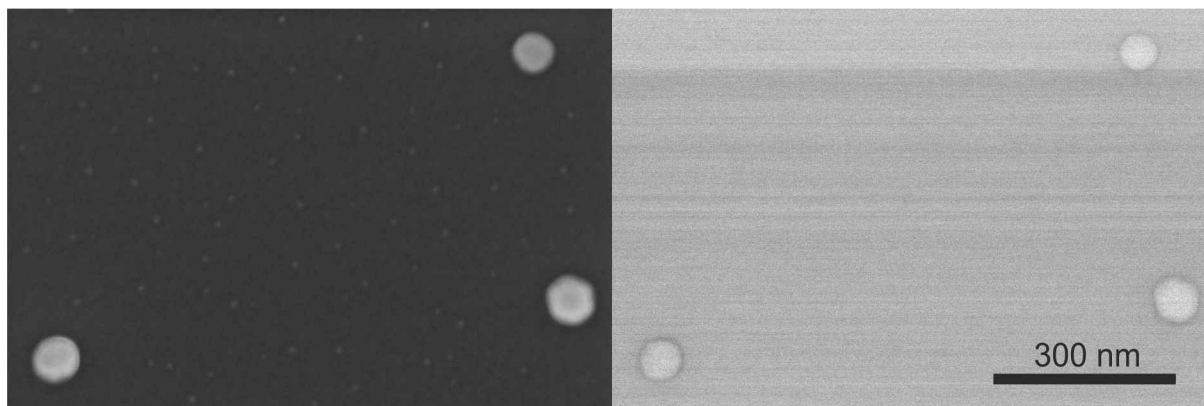
2.3. DVOUSLOŽKOVÝ KATALYZÁTOR



Obrázek 2.13: Dvousložková částice vytvořená depozicí galia na substrát pokrytý zlatými nanočásticemi s rozměrem 40 nm. Tok iontů galiové cely byl 80 nA, deponovalo se po dobu 10 minut a teplota vzorku byla opět 470 °C. V případě kontrastu zlato-galium je opět nutné použít pro lepší materiálové rozlišení detektor BSE. Galiové atomy se v tomto případě shlukují pouze kolem zlatých částic. Snímky pořízeny na elektronovém mikroskopu Verios 460L od firmy FEI.

I zde je však vidět galiový obal utvořený kolem původní částice. Rozměry složených částic AuGa se pohybují ve velkém rozsahu a ty největší mají velikost 120 nm stejně jako v případě pro stříbro.

Množství galiových atomů a tedy velikost výsledných částice lze samozřejmě řídit časem depozice, popřípadě změnou žhavení efuzní cely. Pro demonstraci byl parametr doby depozice změněn na pětinu, tedy $t = 2$ minuty a byly opět použity stříbrné částice s rozměrem 40 nm (obr. 2.14).



Obrázek 2.14: Dvousložkové částice na Ge(111) vytvořené ze stříbrných částic s průměry 40 nm depozicí galia. Tok iontů galiové cely byl 80 nA, teplota vzorku 470 °C a doba depozice 2 minuty. Vlevo je snímek vytvořený pomocí detektoru sekundárních elektronů, vpravo pomocí zpětně odražených elektronů. Obrázky pořízeny na elektronovém mikroskopu FEI Verios 460L.

Situace je podobná jako v případě na obr. 2.10. Výsledné částice mají obvykle velikosti okolo 80 nm a na okolním povrchu se objevují velmi malé ostrůvky galia.

Pro experimenty s růstem nanodrátů byly vybrány vzorky, na které bylo deponováno galium celých 10 minut a které ve výsledku vypadaly jako na obr. 2.12.

2. PŘÍPRAVA KATALYTICKÝCH ČÁSTIC

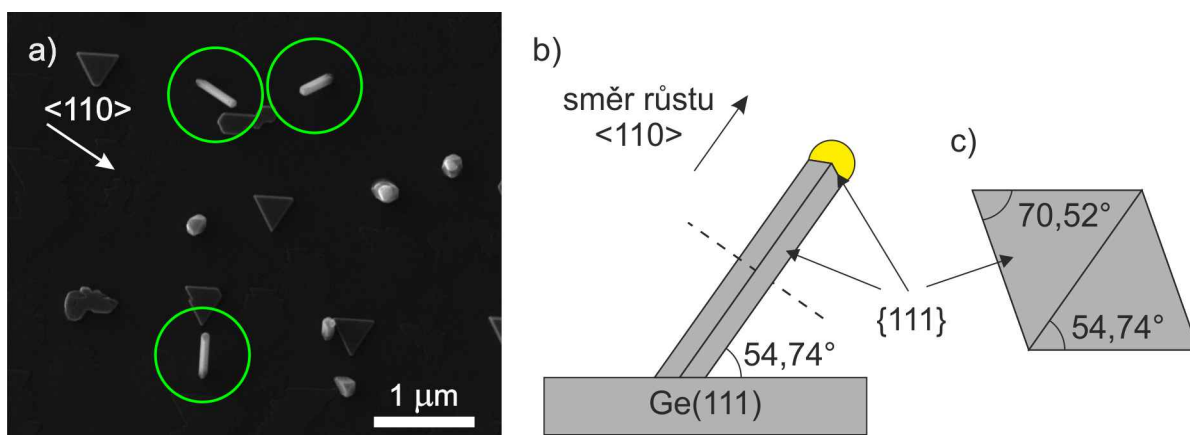
Pro přesnější kontrolu složení částice (procentuálním zastoupení jednotlivých komponent) by bylo možné deponovat jak stříbro, tak galium přes litograficky vytvořenou masku, jak bylo naznačeno v předešlém odst. 2.2.

2.3. DVOUSLOŽKOVÝ KATALYZÁTOR

3. Experimentální výsledky s růstem Ge nanodrátů

Růst germaniových nanovláken katalyzovaný zlatými nanočásticemi je předmětem výzkumu v laboratoři na FSI VUT již několik let. Proto jsou podmínky pro tento systém dobře prozkoumané a experimentální ukázka nanodrátů vytvořených tímto způsobem je demonstrována níže (viz obr. 3.1a). Obvyklé parametry růstu jsou:

- substrát Ge(111) s Au částicemi o velikostech $r_{av} = 40$ nm z koloidního roztoku,
- $I_S = 1,67$ A, proud zahřívající vzorek, který odpovídá přibližně 470°C ,
- $p \leq 4 \cdot 10^{-4}$ Pa, tlak v komoře,
- $t = 30$ min, doba depozice,
- $\alpha = 60^\circ$, úhel depozice vůči normále ke vzorku,
- $I_{GE} = 4,5$ A, proud zahřívající kalíšek germaniové efuzní cely, který odpovídá rychlosti napařování přibližně $r = 13,5 \text{ Å min}^{-1}$, pro depoziční úhel $\alpha = 60^\circ$ [10].



Obrázek 3.1: Obr. a) ukazuje experimentální výsledek pro uvedené parametry. Ze snímku je patrné, že nanodráty rostou preferenčně ve 3 směrech, které odpovídají směrům $\langle 110 \rangle$. b) je nanodrát z boku c) je pohled na nanodrát shora bez zlaté kapky. Drát ohraničují roviny tvořené fazetami $\{111\}$. Upraveno podle [10]. Snímek pořízen pomocí elektronového mikroskopu TESCAN FIB-FESEM LYRA3.

Deponováno bylo germanium i pro tlak maximálně $p \leq 4 \cdot 10^{-4}$ Pa, proto je zde považován za mezní. Ohřev vzorku je pro růst nanodrátů klíčový. V tomto případě vykazuje nejlepší růst teplota, která odpovídá 470°C , ale pro systém se zlatým katalyzátorem je teplotní okno poměrně široké, jak již bylo zmíněno v kapitole 2. V tomto konkrétním případě je jeho šířka 55°C [10]. Při změně úhlu depozice vůči normále vzorku se mění rychlost růstu nanovláken. Důvodem je větší množství atomů nadeponovaných přímo na boční stěny nanodrátů a jejich snazší difuze do katalyzátoru [53]. Délka depozice a proud zahřívající kalíšek jsou odpovědné za tok atomů germania a tedy depoziční rychlost.

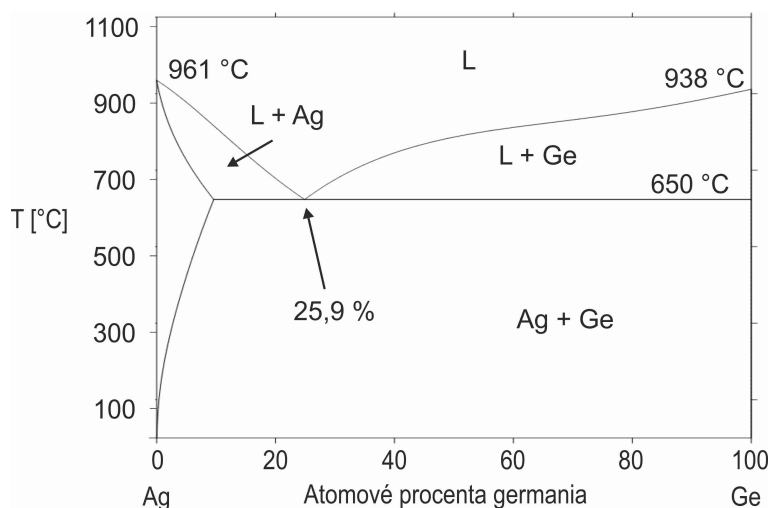
Je zřejmé, že germaniový nanodrát roste pod zlatou částicí z povrchu (111) ve směrech $\langle 110 \rangle$ a to znamená tři vzájemně ekvivalentní směry růstu. Úhel mezi nanovláknem a

substrátem vypočítaný z Millerových indexů je v tomto případě $54,74^\circ$, což se shoduje s experimentálně naměřenými údaji. Nanodrát je ohraničen čtyřmi bočními a dvěma vrchními fazetami $\{111\}$, jak je naznačeno na obr. 3.1b a obr. 3.1c.

Na povrchu lze kromě žádaného výsledku ve formě germaniových nanodrátů s viditelnou katalytickou částicí na vrchu vidět i jiné typy útvarů.

Jedním z nich je ostrůvek tvořený germaniem přejímající krystalografickou orientaci substrátu. Vzhledem k tomu, že substrátem je Ge(111), je ostrůvek ve tvaru trojúhelníku, protože jsou na povrchu přítomny atomy zlata difundující z koloidních částic. Druhý možný útvar je ve formě krystalu se zlatou částicí na povrchu. Pořád se jedná o katalyzovaný růst jako v případě nanodrátů, s tím rozdílem, že se zlaté částice nepodařilo odtrhnout od povrchu vzorku a proto nenastává vertikální růst [10].

Vyzkoušeno bylo i použití stříbrných částic jako katalytických částic se stejnými podmínkami experimentu jako je uvedeno na začátku kapitoly, ale s rozdílnými teplotami vzorku. Eutektická teplota je pro tento systém posunutá výš, jak ukazuje binární diagram AgGe na obr. 3.2.

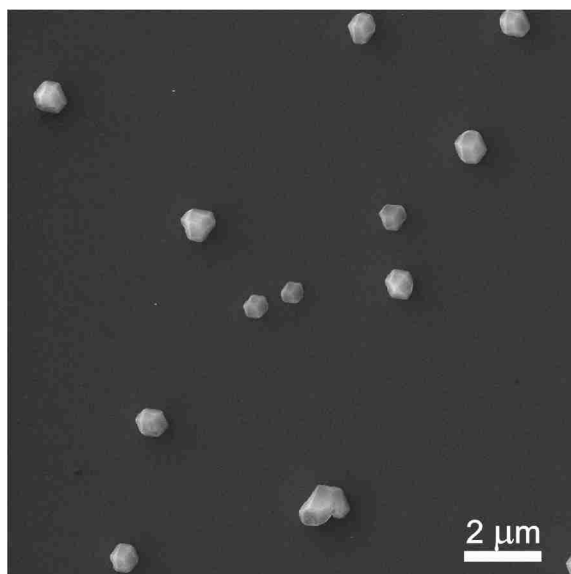


Obrázek 3.2: Binární fázový diagram pro systém AgGe. Diagram se oproti kombinaci AuGe (viz obr. 1.2) příliš neliší, kromě eutektické teploty, která je 650°C .

Vyzkoušeny byly 3 různé žhavení vzorku 2,6 A; 2,7 A a 2,8 A, které podle kalibrace pBN držáku (obr. 2.11) odpovídají teplotám 663°C ; 680°C a 696°C . Depozice germania trvala 60 minut. Ačkoli byla teplota vzorku nad eutektickou teplotou, všechny vzorky vypadaly obdobně. Ukázka je vidět na obr. 3.3.

Na povrchu vzorku se tvořily krystaly germania, ale nebyly vidět ani stříbrné částice, ani kýžený efekt růstu nanodrátů. Později byl nalezen zdroj [38], který uvádí rozmezí teplotního okna pro růst nanodrátů metodou VLS od 700°C do 750°C , přičemž pro VSS mód je teplotní okno 550°C - 600°C . To by mohlo být jedno z možných vysvětlení, proč se nepodařilo narůst nanodráty ze stříbrných nanočástic.

Pro tak vysoké teploty už z povrchu velmi rychle desorbují napařené germaniové atomy. Pro snížení eutektické teploty lze změnit složení katalytické částice, v tomto případě přidáním atomů kovu s nízkou teplotou tání - galia. V následující části bude popsána metodika a experimentální výsledky pro růst pomocí dvousložkových katalyzátorů vytvořených podle odst. 2.3.



Obrázek 3.3: Depozice germania na povrch vzorku Ge(111) ohřátého na 680 °C s nanosenými stříbrnými nanočásticemi o průměrech 40 nm. Při pohledu zhora je patrné, že povrch je pokrytý krystaly germania. Snímek byl pořízen pomocí elektronového mikroskopu TE-SCAN MIRA3.

3.1. Růst pomocí dvousložkového katalyzátoru (AgGa)

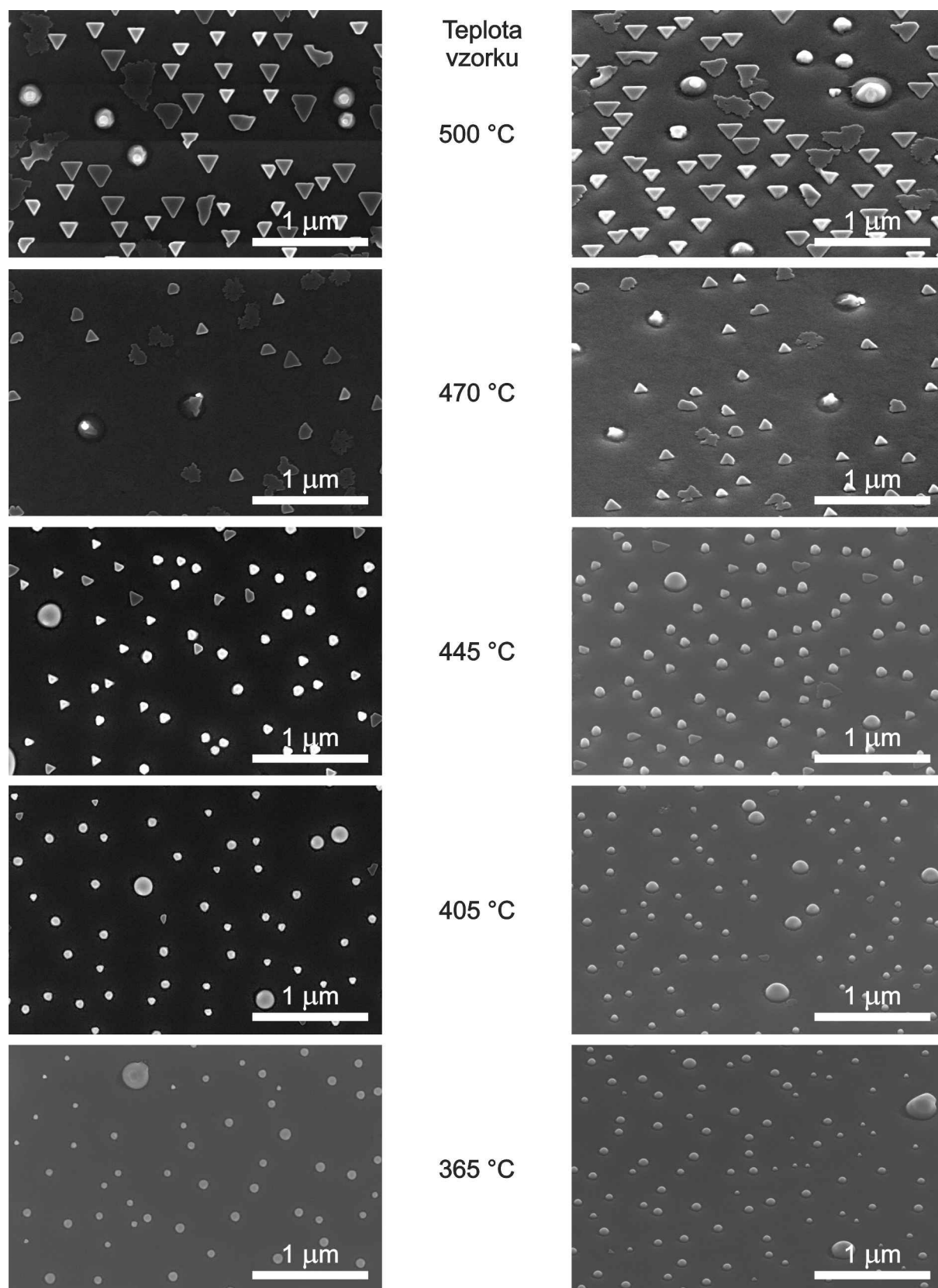
Experimenty byly prováděny pro AgGa částice (viz obr. 2.12) stejným způsobem jako pro růst nanodrátů pomocí čistě zlatých katalyzátorů s několika drobnými rozdíly v době depozice a v počátečním tlaku. Parametr, který ovlivňuje růst největší měrou, je teplota vzorku. Proto bylo provedeno 5 experimentů pro rozdílné teploty a následující text se bude zabývat jejich srovnáním. Parametry depozice Ge:

- substrát Ge(111) s (AgGa) částicemi o velikostech $r_{av} = 120$ nm (viz obr. 2.12) z koloidního roztoku vytvořenými dle části 2.3
- $I_S = (1, 25; 1, 4; 1, 55; 1, 67; 1, 8)$ A, proud zahřívající vzorek, který odpovídá přibližně (365; 405; 445; 470; 500) °C,
- $p \leq 1,25 \cdot 10^{-5}$ Pa, tlak v komoře,
- $t = 90$ min, doba depozice,
- $\alpha = 60^\circ$, úhel depozice vůči normále ke vzorku,
- $I_{GE} = 4,5$ A, proud zahřívající kalíšek germaniové efuzní cely, který odpovídá rychlosti napařování přibližně $r = 13,5 \text{ Å min}^{-1}$, pro depoziční úhel $\alpha = 60^\circ$ [10].

Srovnání je ukázáno na následujícím obr. 3.4.

Ve všech případech jsou na povrchu substrátu 2 základní útvary. Prvním je samotné germanium, které při dostatečné teplotě přejímá krystalografickou strukturu substrátu (při teplotě 500 °C lze vidět jasné trojúhelníky). Se snižující teplotou tyto pravidelné útvary mizí a nahrazují je kulovité ostrůvky. Koncentrace, tvar i velikost ostrůvků by mohla záviset na přítomném kovu a teplotě depozice vzorku při depozici.

3.1. RŮST POMOCÍ DVOUSLOŽKOVÉHO KATALYZÁTORU (AGGA)



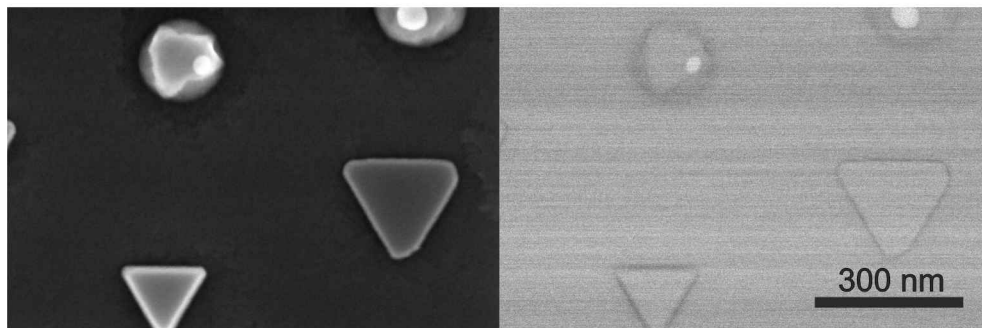
Obrázek 3.4: Srovnání vzorků s (AgGa) částicemi po depozici germania za dané teploty vzorku. Vlevo jsou snímky foceny kolmo na substrát a vpravo pod náklonem 45°. Snímky byly pořízeny na elektronovém mikroskopu FEI Verios 460L.

3. EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY S RŮSTEM GE NANODRÁTŮ

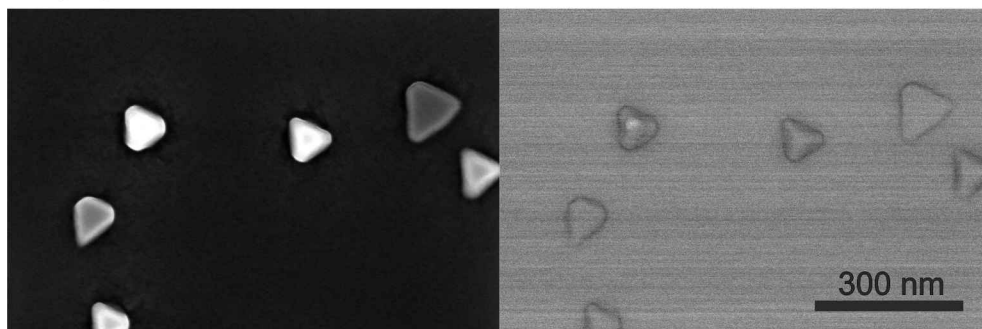
Přítomnost velmi malého množství zlata na povrchu totiž prokazatelně vede ke změně vlastností substrátu, která se projevuje změnou morfologie ostrůvků na pravidelné trojúhelníky (viz obr. 3.1) [18]. Dá se předpokládat, že změnu chování germania způsobí i přítomnost stříbra, galia nebo obou materiálů.

Pro podporu těchto závěrů jsou přiloženy detailní snímky vytvořené pomocí detektoru zpětně odražených elektronů pro případy teplot 500 °C, 445 °C a 405 °C (obr. 3.5).

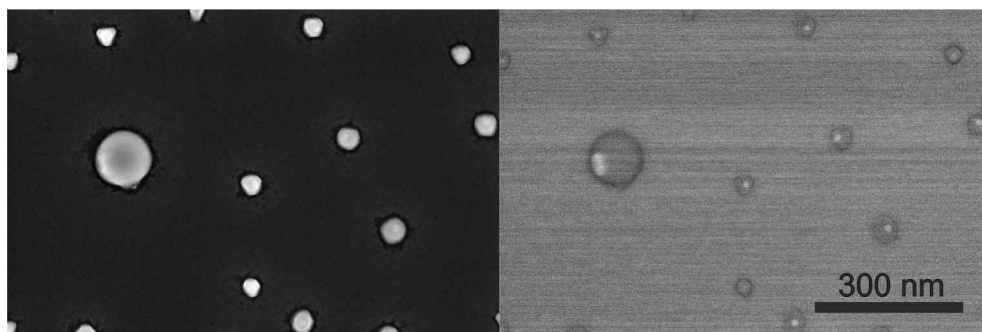
500 °C



445 °C



405 °C



Obrázek 3.5: Srovnání vzorků s (AgGa) částicemi po depozici germania za dané teploty vzorku. Vlevo jsou snímky z detektoru sekundárních elektronů, vpravo pak stejné místa nasnímána detektorem zpětně odražených elektronů. Snímky byly pořízeny na elektronovém mikroskopu FEI Verios 460L.

Pro teplotu 500 °C jsou pravděpodobně trojúhelníky tvořené z majoritní části germaniem. Čím nižší teplota vzorku při depozici je použita, tím víc galiových atomů v útvaru je, což naznačuje jiný kontrast pro snímky z BSE detektoru. Bylo by vhodné ověřit chemické složení útvarů například pomocí metod Augerovy elektronové spektroskopie (AES) nebo rentgenová fotoelektronová spektroskopie (nanoXPS).

3.1. RŮST POMOCÍ DVOUSLOŽKOVÉHO KATALYZÁTORU (AGGA)

Druhým útvarem je kulovitá částice tvořená všemi přítomnými komponenty (Ag-GeGa). V případech vyšších teplot lze vidět segregovanou stříbrnou částici v přítomnosti trojúhelníkovitého útvaru tvořeného germaniem obklopeného galiovou kapkou (viz obr. 3.5 pro 500 °C). Pro nižší teploty je také viditelná segregovaná stříbrná částice, ale galium a germanium od sebe nejsou rozeznatelné.

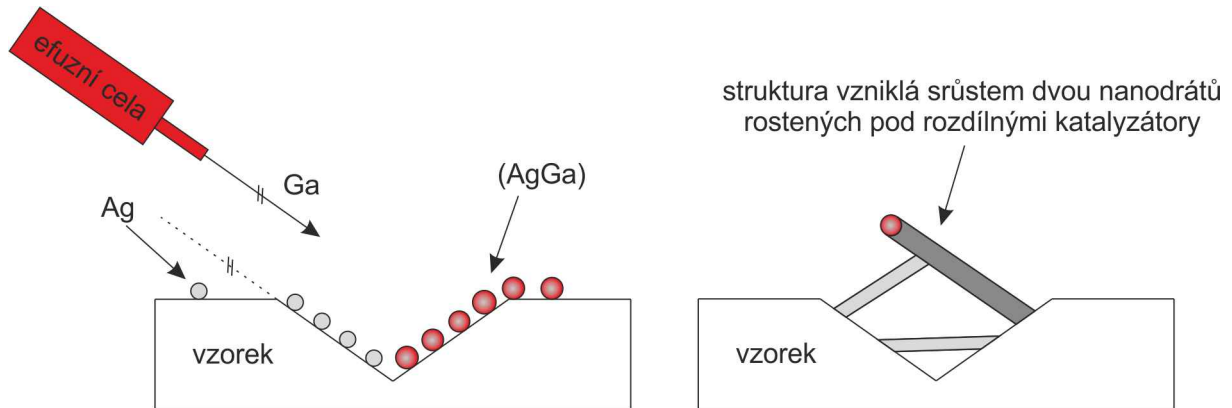
Hlavním důvodem pro oba jevy je pravděpodobně skutečnost, že germaniové atomy při nižší teplotě nemají tak velkou difuzní délku, a proto se jich dostane do struktur méně. Tomu nasvědčují i velikosti kulovitých struktur. Při 500 °C je jejich průměr vyšší než 170 nm, při teplotě 405 °C je jejich průměrný rozměr 130 nm.

Dalším poznatkem, patrným ze srovnání BSE snímků (obr. 3.5), je, že na povrchu vzorku s vyšší teplotou se nenachází tolik malých částíček stříbra jako v případě nižších teplot.

Růst germaniových nanodrátů prostřednictvím částice (AgGa) za demonstrovaných teplot nebyl prozatím prokázán. Zejména je potřeba ověřit, zda se po zahřátí vytvoří z galia v přítomnosti stříbrné částice skutečně dvousložkový katalyzátor. Pro ověření domněnky by bylo vhodné vytvořit dvousložkový katalyzátor depozicí obou materiálů přes masku, jak bylo naznačeno v předchozí kapitole 2. Tím by se dal určit nejen přesný rozměr částic, ale mohlo by se spolehlivě kontrolovat i její složení a tedy teplota tání jejich slitiny.

4. Anizotropní leptání germania

V návaznosti na bakalářskou práci [54] byla provedena série experimentů zaměřená na anizotropní leptání germania. Cílem bylo vytvořit na každé straně vyleptaného útvaru různé katalytické částice. Následně by polovodičové nanodráty, které rostou pod přesně definovanými úhly, mohly vytvářet struktury spojením dvou a více nanodrátů, jak je naznačeno na obr. 4.1.



Obrázek 4.1: Motivace pro výzkum anizotropního leptání germania. Galiová cela bude deponovat atomy rovnoběžně s jednou ze stěn leptu. Tím dojde k depozici a vytvoření dvousložkového katalyzátoru (AgGa) pouze na opačné straně. Při růstu by se následně mohly spojit dva nanodráty s různými vlastnostmi danými katalytickou částicí. Další možností využití je růst nanodrátů pouze na jedné straně anizotropního leptu.

Pokud by nanodráty byly tvořeny jinými materiály, popřípadě by měly jiné vlastnosti, bylo by zajímavé zkoumat vlastnosti kombinovaných struktur.

To dokazují i dvě poměrně nedávno publikované práce, které si kladly podobné cíle. První článek se týká růstu indium-arzenidových nanodrátů na křemíkovém vzorku (100) s přesně definovanými anizotropními lepty. Bylo ukázáno, že při střetnutí nanodrátů se přizpůsobuje krystalická struktura jednoho z nich v místě spojení [55].

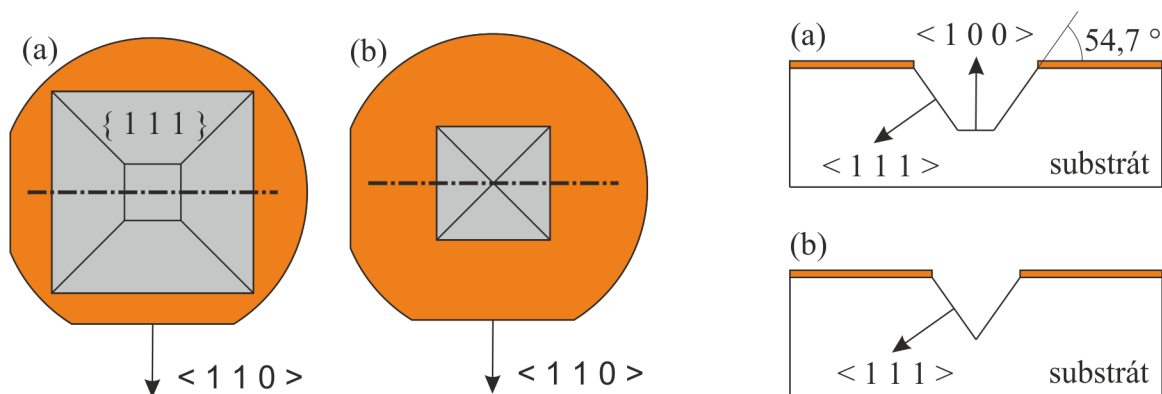
Ve druhé publikaci byl zvolen jiný přístup. Na nedefinovaně, ale anizotropně poleptaném (100) křemíkovém vzorku byly rosteny nanodráty různých materiálů. Tímto způsobem bylo demonstrováno, že na jednom vzorku, pokud je upravený a použije se správná metoda růstu, lze vytvořit nanodráty různých materiálů a různých velikostí [56]. Nejen toto bylo inspirací ke zvýšení zájmu na pokračování prací na anizotropním leptání započatých v již zmíněné bakalářské práci.

Základem této metody jsou různé leptací rychlosti v různých krystalografických směrech. Existuje několik tvarů leptů, které lze vytvořit. Základní struktura na waferu (100) je znázorněna na obr. 4.2. Jedná se o lept ve tvaru pyramidy, jehož strany tvoří roviny $\{111\}$ a, pokud je útvar nedokončený, dnem je rovina (100) rovnoběžná s povrchem vzorku.

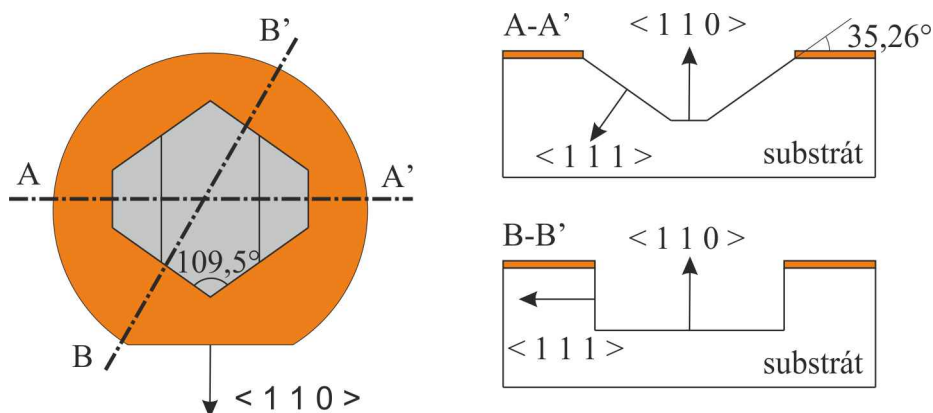
V případě leptání waferu (110) je typický lept zobrazen na obr. 4.3. Ten je ohraničen čtyřmi kolmými stěnami a dvěma stěnami pod úhlem $35,26^\circ$. Všechny tyto zábrany tvoří roviny $\{111\}$ a dno leptu je tvořeno rovinou (110). [54]

Je známo několik způsobů, jak tyto definované útvary vytvořit na křemíkových vzorcích, ale existuje pouze minimální množství publikací, které se zabývají leptáním germaniových waferů. I v tomto případě však existuje několik metod. Jejich stručné uvedení s názornou experimentální ukázkou nabízí několik následujících odstavců.

4.1. LEPTÁNÍ GE POMOCÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC



Obrázek 4.2: Typický lept vytvořený na waferu (100) ve tvaru převrácené pyramidy ohraničené rovinami {111}. Pokud je lept doleptán do konce, jedná se o případ (b), v opačném případě má pyramidový útvar ploché dno tvořené rovinou (100). Převzato z [54].



Obrázek 4.3: Tvar leptu vytvořeného na waferu (110), kde čtyři kolmé stěny a dvě šikmé tvoří roviny {111}. V případě, že je útvar nedokončený, tvoří dno rovina (110). Převzato z [54].

4.1. Leptání Ge pomocí kovových nanočástic

V této sekci je chronologicky popsáno provedení několika rozdílných experimentů vedoucích k výrobě anizotropních leptů na germaniových waferech s orientací (100). Tyto experimenty však mají společné použití stříbrných nanočástic a jejich nanesení je provedeno stejně, jako je uvedeno v odst. 2.2.

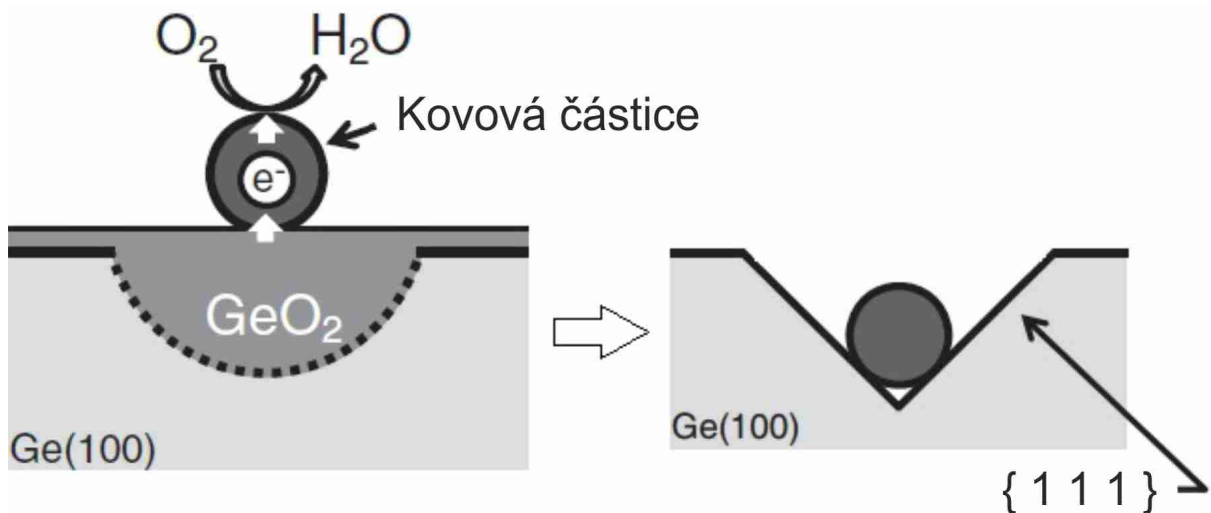
Germaniový vzorek pokrytý kovovými nanočásticemi je ponořen do vody. Zde se, analogicky jako v případě růstu nanodrátků, chová kovová částice jako katalyzátor. V tomto případě se urychluje přechod elektronů z germania k disociovanému kyslíku ve vodě a to má za následek jeho oxidaci. Tento proces je charakterizován rovnicí:



Zároveň se oxid germaničitý rozpouští ve vodě. Dlouhodobější působení vody pak vede k vytvoření anizotropního leptu (viz obr. 4.4) [58].

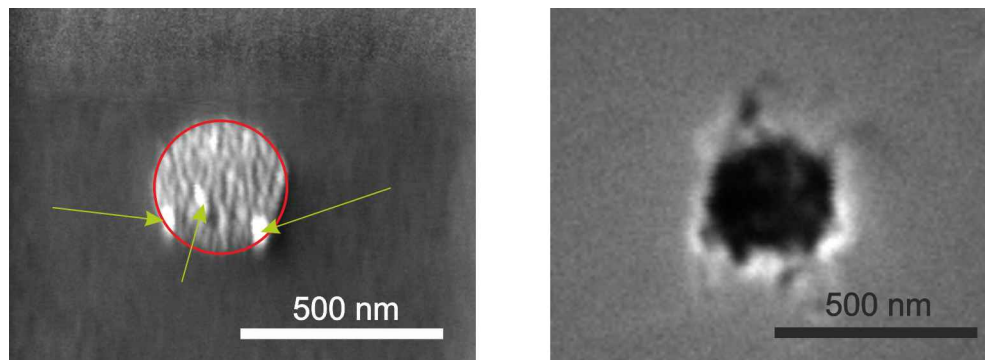
Podobný experiment je vhodné provádět ve tmě. Externí ozáření totiž někdy bývá problém u leptání křemíku za pomoci kovových nanočástic, protože tvoří v křemíku páry elektron-díra, které mohou ovlivnit leptací rychlost [59].

Pomocí popsané metody a stříbrných nanočástic s průměry 40 nm se skutečně podařilo dosáhnout anizotropního leptání. Proto byla do tohoto pokusu přidána snaha o přesné



Obrázek 4.4: Okolo kovové částice ve vodě na germaniovém povrchu je urychlena oxidace. Oxid germaničitý GeO_2 je zároveň leptán ve vodě, což vede k propadávání částice a vytvoření anizotropního leptu. Převzato z [58].

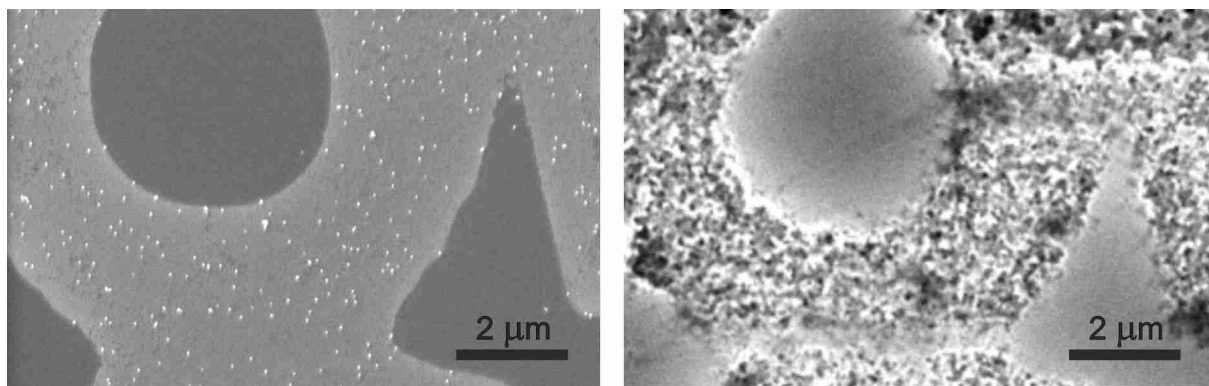
určení místa zachycení nanočástic. Toho bylo dosaženo nanášením koloidních částic přes litograficky vytvořenou masku. Následně byla maska odstraněna (viz obr. 4.5 vlevo) a vzorek ponořen do vody za tmy na 72 hodin (obráz. 4.5 vpravo).



Obrázek 4.5: Na snímku vlevo je vidět část vzorku, kde byly naneseny koloidní stříbrné částice přes litograficky vytvořenou masku (označenou červeným kruhem). Kromě koloidních částic, které jsou ukázány zelenými šipkami, je na povrchu vidět i znečištění v místech, kde byly v masce otvory. Vlevo je tentýž vzorek po ponoření ve tmě do vody na 3 dny. Povrch je poleptaný všude, kde byl vystaven působení koloidního roztoku a ne pouze pod stříbrnými nanočásticemi. Maska litograficky vytvořena a snímky pořízeny na elektronovém mikroskopu TESCAN VEGA 2.

Vypadá to, že kromě nanočástic se přes litograficky připravenou masku nanáší i něco jiného a poté se leptá celý zanesený povrch. Pravděpodobně se může stát, že koloidní roztok je nedostatečně odstraněn z děr po elektronové litografii proudem dusíku. Dalším důvodem přítomnosti nežádoucích nečistot může být chemická reakce při odstraňování PMMA. Zatím nebyl zjištěn způsob, jak se těchto nečistot zbavit. Situace je ilustrována i pro větší, litografií vytvořenou strukturu, přes kterou byly rovněž nanášeny nanočástice a která označuje dávku elektronů, které exponovaly rezist PMMA (obráz. 4.6).

4.2. LEPTÁNÍ GE POMOCÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC S OSVĚTLENÍM



Obrázek 4.6: Stejný případ jako na obr. 4.5 pro větší struktury. Nalevo je vidět vzorek po nanesení koloidních nanočástic přes litograficky vytvořenou masku. Napravo je stejné místo povrchu po 3 dnech leptání ve vodě bez osvětlení. Maska litograficky vytvořena a snímky pořízeny na elektronovém mikroskopu TESCAN VEGA 2.

Alternativním způsobem, který by mohl zajistit kontrolu pozice uchycení nanočástic, by bylo nanášení z koloidního roztoku na vzorek předem upravený elektronovým nebo iontovým svazkem [60].

4.2. Leptání Ge pomocí kovových nanočástic s osvětlením

Při excitaci lokalizovaného povrchového plazmonu dochází k vybuzení takzvaného „hot“ elektronu. Ten může v nanokrystalu způsobit několik efektů. Jedním z nich je lokální ohřev jejího blízkého okolí. Tento jev by mohl zrychlit rychlost leptání pomocí kovových nanočástic.

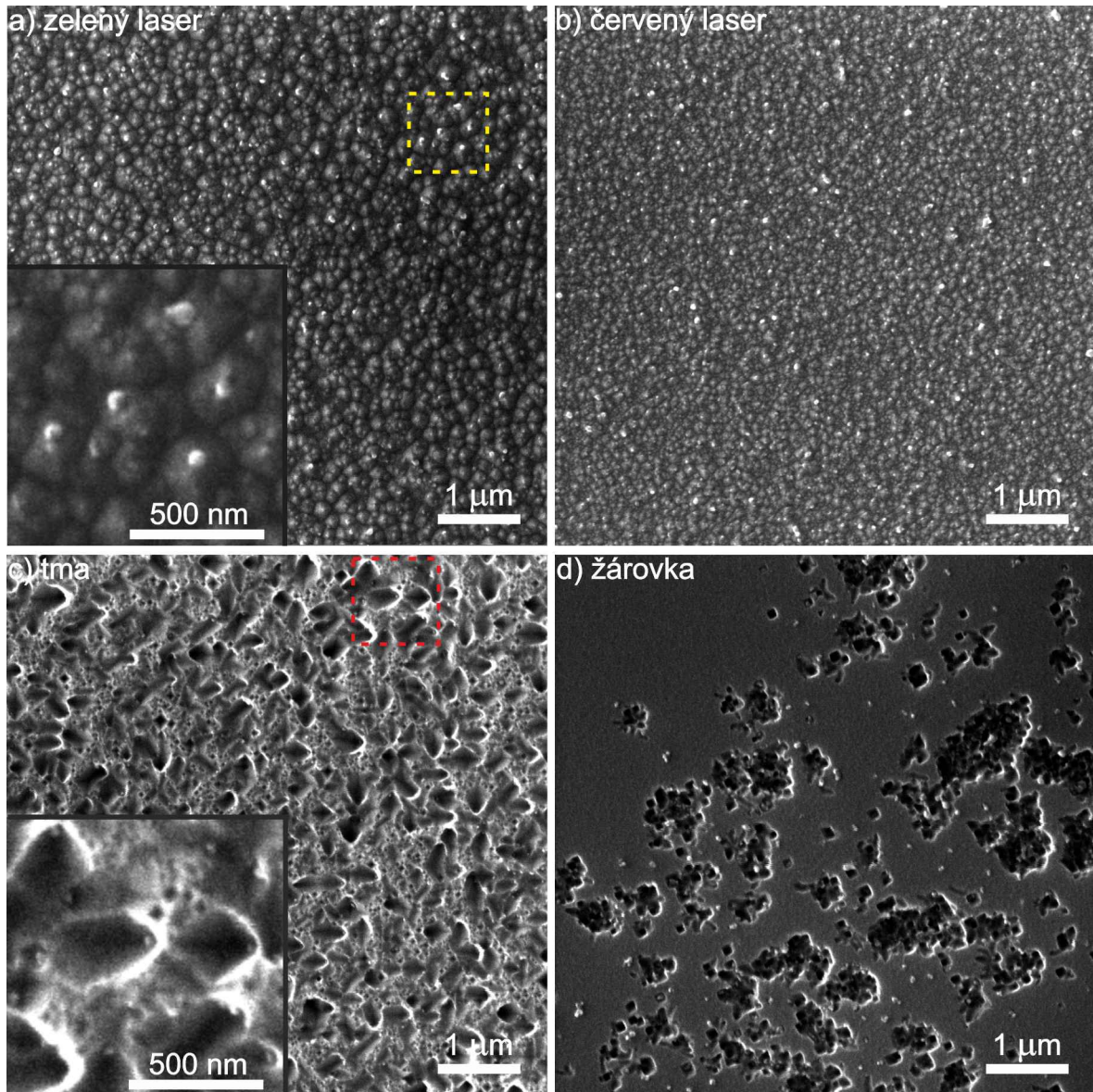
Proto je postup tohoto experimentu stejný jako v předchozí podkapitole s rozdílem, že zde je leptáno pod vybranými osvity: zelený laser o vlnové délce 532 nm a výkonu 5 mW, červený laser o vlnové délce 635 nm a výkonu 5 mW, žárovka s výkonem 20 W a pro srovnání byl experiment znovu proveden i ve tmě.

Další rozdíl je v použití stříbrných nanočástic s průměrem 20 nm, protože původní roztok s většími částicemi již nebyl k dispozici. Výsledky těchto experimentů pro dobu osvětlení a ponoření vzorků ve vodě 72 hodin lze vidět na obr. 4.7.

Všechny vzorky byly pokryty nanočásticemi ze stejného koloidního roztoku a vloženy pod vybrané osvětlení do plastových kádinek se stejným množstvím vody. Důraz byl kladen na to, aby se na každém vzorku osvětlení navzájem nekombinovalo a působilo tam pouze jedno konkrétní. Proto byly podmínky u všech experimentů stejné. Ze srovnání je patrných několik věcí.

Vzorek leptaný ve tmě (viz obr. 4.7c) vykazuje čtvercové lepty relativně velkých rozměrů, ale ve značném množství případů tento lept není dokonale čtvercový. To je pravděpodobně způsobeno tím, že částice se nevyskytují na dně leptu, ale zavrtávají se do vzorků šikmo. Oblast označená červeným čtvercem je pro lepší náhled zvětšena na stejném obrázku.

Pokud byl vzorek osvětlen laserem je celý povrch poleptán anizotropně. Pro červený laser je poleptání mělkší než pro zelený laser. Domněnka, že excitované částice budou okolo svého povrchu leptat rychleji, byla vyvrácena, protože částice se obvykle nacházejí na



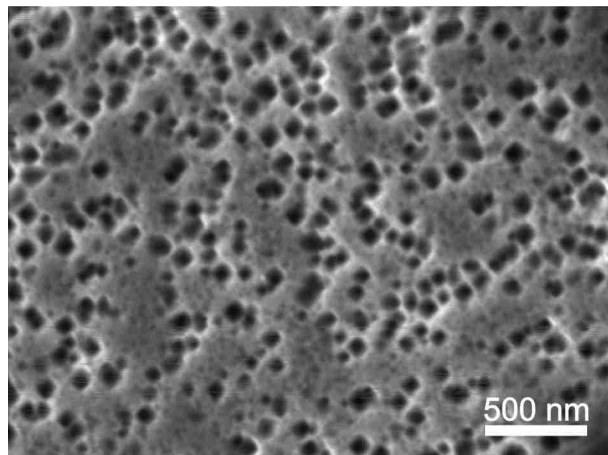
Obrázek 4.7: Rozdíly v leptání pomocí kovových nanočástic pod různým osvětlením. Všechny 4 vzorky byly ponořeny do vody a osvětleny na 72 hodin. Na obrázku a) byl použit zelený laser o vlnové délce 532 nm a výkonu 5 mW, v případě b) byl použit červený laser o vlnové délce 635 nm a výkonu 5 mW, pro c) byl vzorek leptán ve tmě a na posledním obrázku d) je vzorek osvětlen žárovkou s výkonem 20 W. Detail pro zelený laser (a) ukazuje, že částice se obvykle nachází na vrchních částech pyramidových útvarů a velmi pravděpodobně zpomalují leptací proces. Detail oblasti označené červeným čtvercem ilustruje situaci, kdy, pokud není lept čtvercový, částice neleptá a nepropadá se kolmo do povrchu, ale postupuje do vzorku šikmo. leptaným ve vodě za tmy (c) Snímky byly pořízeny na elektronovém mikroskopu TESCAN FIB-FESEM LYRA3.

vrcholu pyramidových útvarů. Vybuzení částic tedy naopak zpomaluje efekt anizotropního leptání. Jev je pro částice excitované zeleným laserem vidět na obr. 4.7a) detailně.

Zajímavé je, že se při ozáření laserem leptal anizotropně celý povrch. Experimenty by v budoucnu mohly být provedeny bez kovových částic, přes litograficky vytvořenou masku.

4.2. LEPTÁNÍ GE POMOCÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC S OSVĚTLENÍM

Pro vzorek osvětlený žárovkou (4.7d) je leptaných jen několik míst a zbytek vzorku je čistý. Lepty navíc vypadají pravidelně. To bylo inspirací k provedení dalšího experimentu opět pod vodou se stejnými částicemi. Doba leptání byla 94 hodin pod žárovkou s výkonem 120 W. V průběhu experimentu se všechna voda odpařila, ale po kontrole vzorku (viz obr. 4.8) bylo zjištěno, že zvýšená teplota má rovněž vliv na leptání.



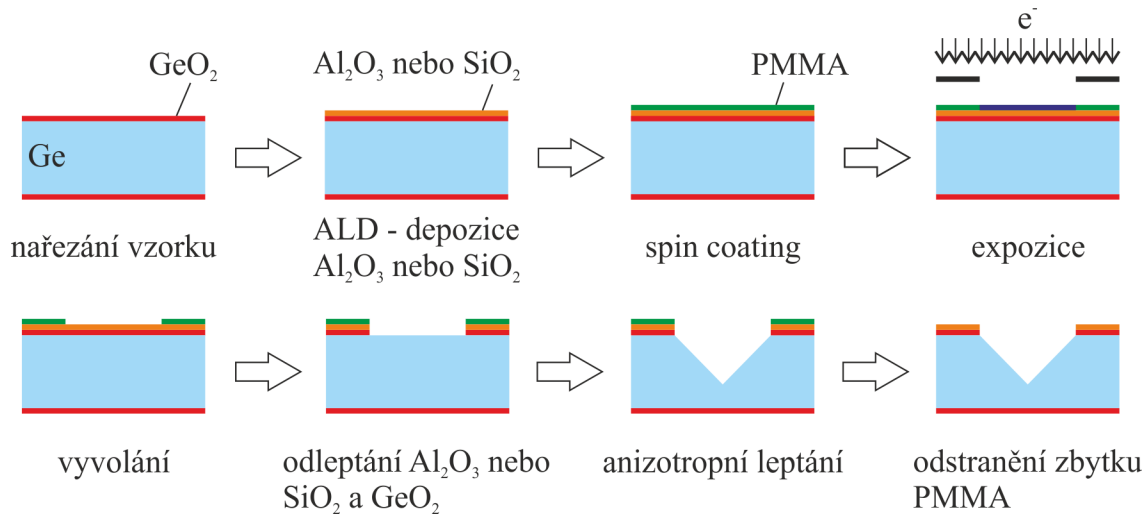
Obrázek 4.8: Vzorek leptaný 94 hodin ve vodě pod žárovkou s výkonem 120 W. V průběhu experimentu se voda vypařila, ale stále se na povrchu nacházejí lepty s definovaným tvarem. Snímek byl pořízen na elektronovém mikroskopu TESCAN FIB-FESEM LYRA3.

Protože v případě vzorku osvětleného 120 W žárovkou se všechna voda odpařila, bylo vhodné ověřit, jestli se bude leptat i povrch vzorku pokrytý stříbrnými nanočásticemi s průměrem 20 nm bez přítomnosti vody a vystavený vyšší teplotě. Zahřívání probíhalo v MBE aparatuře s tlakem $p = 5,5 \cdot 10^{-9}$ Pa po dobu 2 hodin na teplotě vzorku 200 °C.

Vznikají malé lepty pravděpodobně závislé na době ohřívání vzorku. Pozitivní je, že povrch vzorku je nepoleptaný a díry vznikají pouze v místech, kde se vyskytovala nanočástice. Tyto lepty jsou však pro růst nanodrátů nepoužitelné, protože jejich rozměr je příliš malý.

4.3. Mokrý leptání Ge přes masku

Jedna ze sloučenin pro anizotropní leptání germania je směs peroxidu vodíku, kyseliny fosforečné a ethanolu v poměru 1:1:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [57]. V bakalářské práci [54] byla provedena série experimentů a bylo zjištěno, že směs sice leptá anizotropně germanium, ale je velmi agresivní i vůči masce z PMMA používaného pro elektronovou litografii. Proto bylo nutné upravit postup. Inovovaný způsob výroby anizotropních leptů na germaniu lze vidět na obr. 4.9.



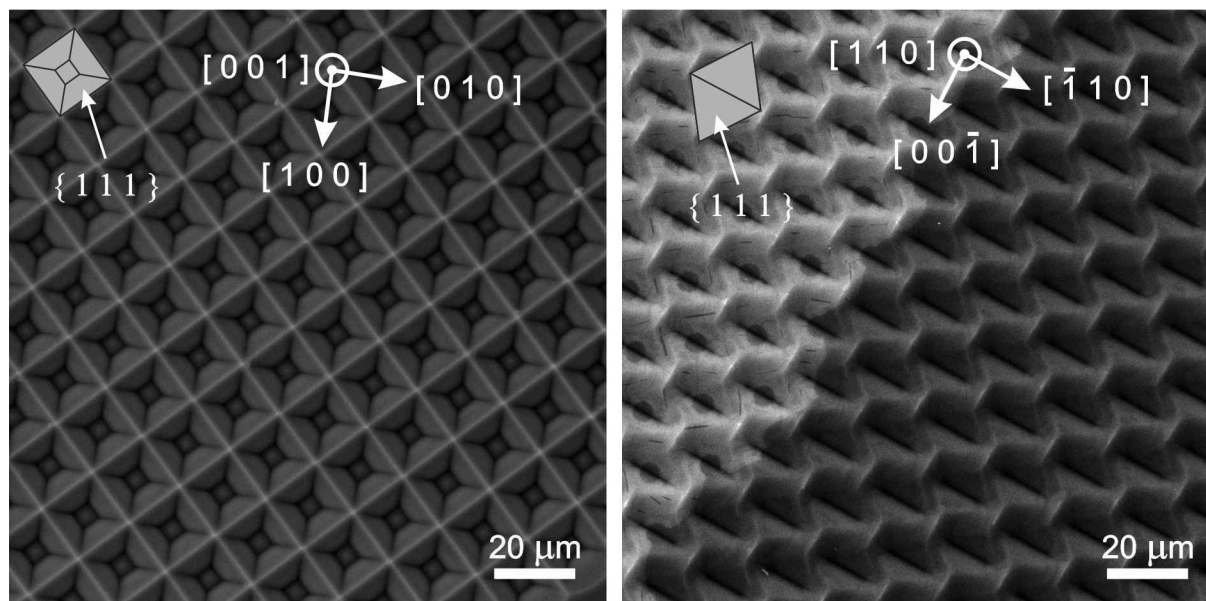
Obrázek 4.9: Na vzorek vybrané krystalografické orientace je nanese vrstva materiálu metodou ALD. K tomuto účelu byly použity materiály Al_2O_3 a SiO_2 . Následují všechny kroky elektronové litografie a přes takto vytvořenou masku z PMMA je leptán přidaný materiál a nativní vrstva oxidu germania GeO_2 . Posledním krokem je samotné anizotropní leptání a odstranění zbylého PMMA. Ilustrován je zde případ pro vzorek s orientací (100). Převzato z [54].

Po výběru a nařezání waferu požadované krystalografické orientace na vzorky bylo přidáno několik nm materiálu odolnějšího vůči leptací směsi metodou ALD (chemická depozice z plynné fáze, která dokáže deponovat tenké vrstvy s teoretickou přesností jedné monovrstvy). Vyzkoušeny byly různé tlusté vrstvy Al_2O_3 a SiO_2 . Dalším krokem je vytvoření masky pomocí elektronové litografie. Takto vytvořenou masku je potřeba přenést i přes přidanou vrstvu Al_2O_3 nebo SiO_2 a nativní oxidu germania GeO_2 . Řešením je odleptání v BHF (pufrovaná kyselina fluorovodíková), což je směs $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}$ v poměru (1:5). Následujícím krokem je anizotropní leptání. Nakonec je žádoucí odstranit možné zbytky PMMA.

Vyzkoušeno bylo 4 nm Al_2O_3 a 6 nm Al_2O_3 , ale maska z tohoto materiálu nejevila zvýšenou odolnost proti leptací sloučenině. V případě SiO_2 bylo naopak pozorováno vztužení masky a momentálně nejlepší výsledek přinesla vrstva SiO_2 tlustá 20 nm (viz obr. 4.10 pro vzorek s orientací (100) vlevo a pro vzorek s orientací (110) vpravo).

Litograficky vytvořená maska sestávala z pole kruhů o průměru 1 μm a vzdáleností mezi středy kruhů 17,5 μm . Kruhy (jako otvory v masce) byly použity, protože při anizotropním leptání se následně struktura sama vytvaruje do geometricky přesně definovaného tvaru. To je dáno jinými leptacími rychlostmi v jiných krystalografických směrech. Vzorky byly leptány v BHF 20 s a ve směsi ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (1:1:1) 15 minut.

4.3. MOKRÉ LEPTÁNÍ GE PŘES MASKU

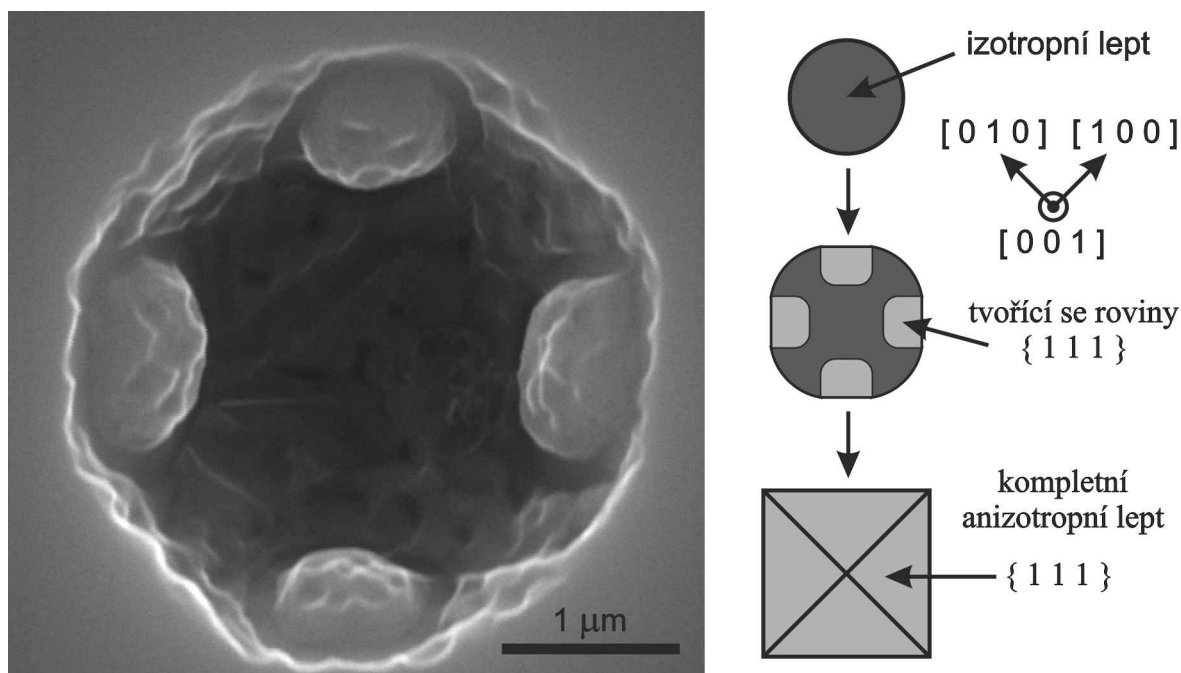


Obrázek 4.10: Vlevo leptaný germaniový vzorek s orientací (100), vpravo orientace (110). Struktury korespondují s výše teoreticky rozebranými útvary, naznačenými do obrázku s příslušnými krystalografickými rovinami a směry. Na germaniový vzorek příslušné orientace bylo naneseo 20 nm SiO_2 . Maska vytvořená elektronovou litografií obsahovala matici kruhů s průměry 1 μm a vzdálenostmi mezi středy kruhů 17,5 μm . Poté byly vzorky leptány v BHF 20 s a ve směsi ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (1:1:1) 15 minut. Snímky pořízeny a maska litograficky vytvořena pomocí elektronového mikroskopu VEGA 2 od firmy TESCAN.

Správné nastavení všech parametrů (tloušťka přidané vrstvy SiO_2 , velikost litograficky vytvořených struktur, doba leptání v BHF a doba leptání ve směsi ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (1:1:1)) by mělo vést k vytvoření struktur s rozměrem 1 μm a menší. Na vzorcích jsou na některých místech vidět tmavé mapy. Pravděpodobně jde o zbytky po leptání a zatím se nepodařilo tato místa odstranit. Vyzkoušeno bylo ponoření vzorků do acetonu, isopropylalkoholu, vody a nebo leptání v kyslíkové plasmě.

V průběhu experimentů s germaniovými vzorky o orientaci (100) a nanesenou vrstvou SiO_2 o tloušťce 10 nm leptanou 30 s ve směsi BHF a 15 min ve směsi ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), byl pozorován způsob iniciace anizotropního leptu (viz obr. 4.11). Takové struktury se zřídka vyskytovaly na poleptaném povrchu v různých velikostech.

První fází je izotropní kulový lept vzniklý nedostatečnou odolností masky vůči BHF. Po ponoření do leptací sloučeniny sloužící k selektivnímu leptání se ukazuje přetváření izotropního leptu v anizotropní. Čtyři vystupující plochy jsou krystalografické roviny $\{111\}$, přes které postupuje leptací sloučenina pomaleji. Celá struktura se pomalu formuje do čtvercového tvaru a v ideálním případě by se plochy vzájemně spojily na dně a na stranách a tím vytvořily špičku a hrany jehlanu se čtvercovou podstavou. Protože na okolním povrchu nejsou známky leptání, je vrchní vrstva vzorku stále tvořena naneseným oxidem křemičitým SiO_2 , v krajním případě nativním oxidem germaničitým GeO_2 .



Obrázek 4.11: Počáteční fáze vzniku anizotropního leptu na germaniovém povrchu (100). Na vzorek byla nanесena vrstva SiO_2 tlustá 10 nm. Následně byl vzorek leptán 30 s ve směsi BHF a 15 min ve směsi (H_2O_2 : H_3PO_4 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Struktury tohoto typu se zřídka objevovaly na celém povrchu, protože maska nevydržela tak dlouho odolávat leptacím směsím na všech místech. Vpravo je naznačen postup, díky kterému dochází k přetvoření izotropního leptu v anizotropní. Snímek pořízen pomocí elektronového mikroskopu Vega 2 od firmy TESCAN.

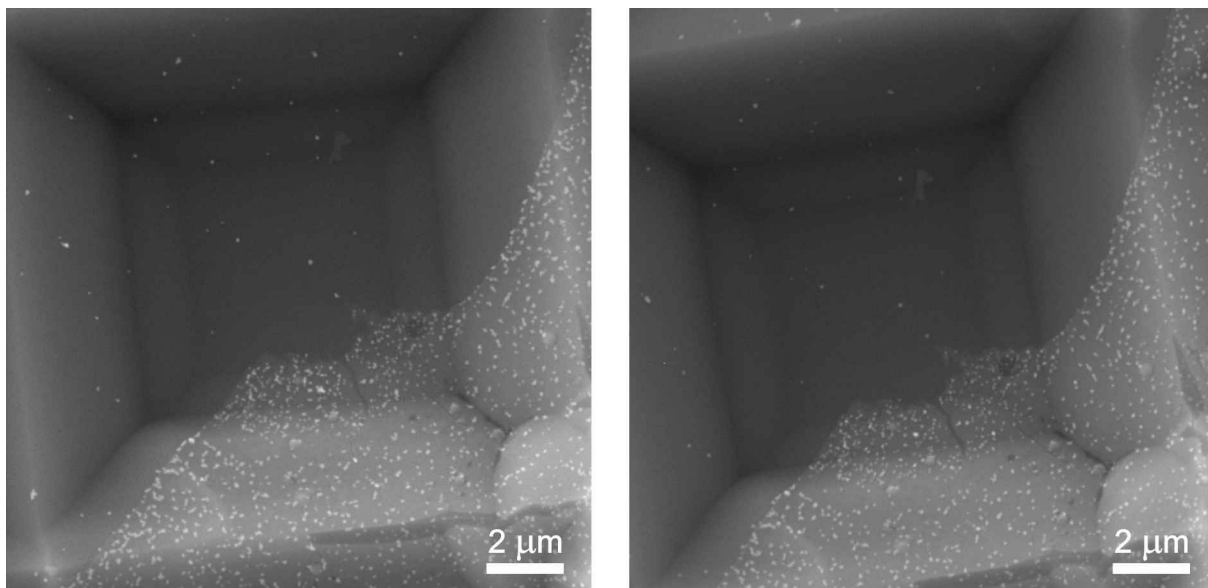
4.3. MOKRÉ LEPTÁNÍ GE PŘES MASKU

5. Růst polovodičových nanodrátů na anizotropně vyleptaném vzorku

Z předchozí kapitoly je patrné, že pro kontrolovaný růst nanodrátů v anizotropních leptech je vhodné pouze leptání přes masku. Vzorky pokryté nanočásticemi a leptané ve vodě jsou sice velmi zajímavé, ale prakticky nepoužitelné, protože jsou příliš malé. Výjimku tvoří případ leptání pomocí kovových nanočástic pod zeleným laserem. Na takovém vzorku by, obdobně jako v [56], bylo možné růst na různých stranách pyramidových útvarů dráty různých materiálů. Zajímavou možností růstu by mohl přinést i fakt, že excitovaná nanočástice obvykle zpomaluje leptání ve vodě a v důsledku toho se vyskytuje na vyvýšených místech.

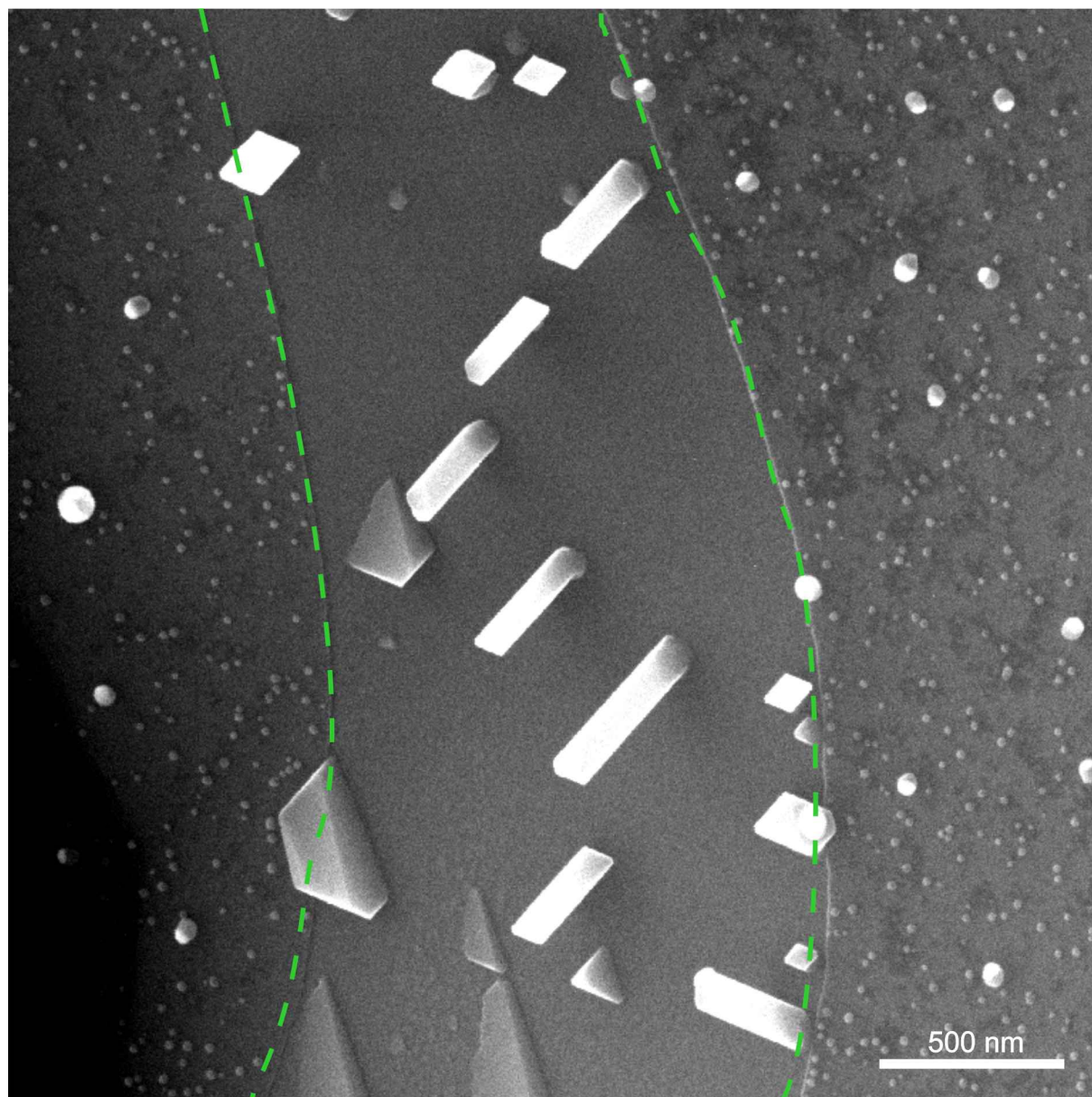
Vzorky leptané směsí ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) v poměru (1:1:1) přes složitě vytvořenou masku přináší rozumně použitelný výsledek.

Na poleptaný germaniový vzorek s orientací (100) byly nanесeny zlaté nanočástice s průměrem 40 nm z koloidního roztoku stejným způsobem, jak je popsáno v odst. 2.2. Na obr. 5.1 vlevo jsou vidět částice bezprostředně po nanесení. Ukazuje se, že mapy zmíněné již v sekci 4.3 mají vliv na hustotu pokrytí částicemi z koloidního roztoku. Dalším krokem bylo stejný vzorek zahřát a zjistit, jak se změní rozložení nanočástic. Na obr. 5.1 vpravo je ten stejný lept po zahřívání na teplotě vzorku 470 °C po dobu 30 minut. Mapy vzniklé po leptacích sloučeninách se chovaly stejně i pro germaniové vzorky s orientací (110).



Obrázek 5.1: Na obrázku vlevo je povrch vyleptaného germaniového vzorku (100) pokrytý zlatými částicemi s průměrem 40 nm. Je zřejmé, že mapy, zmíněné v odst. 4.3, ovlivňují počet částic, které ulpívají na vyleptaném povrchu. Vpravo je stejná část vzorku po jeho 30minutovém zahřívání na teplotě 470 °C. Snímky byly pořízeny pomocí elektronového mikroskopu VEGA 2 od firmy TESCAN.

Následujícím krokem bylo prošetření vlivu map vzniklých po leptání na růst nanodrátů. Výsledek je na obr. 5.2.

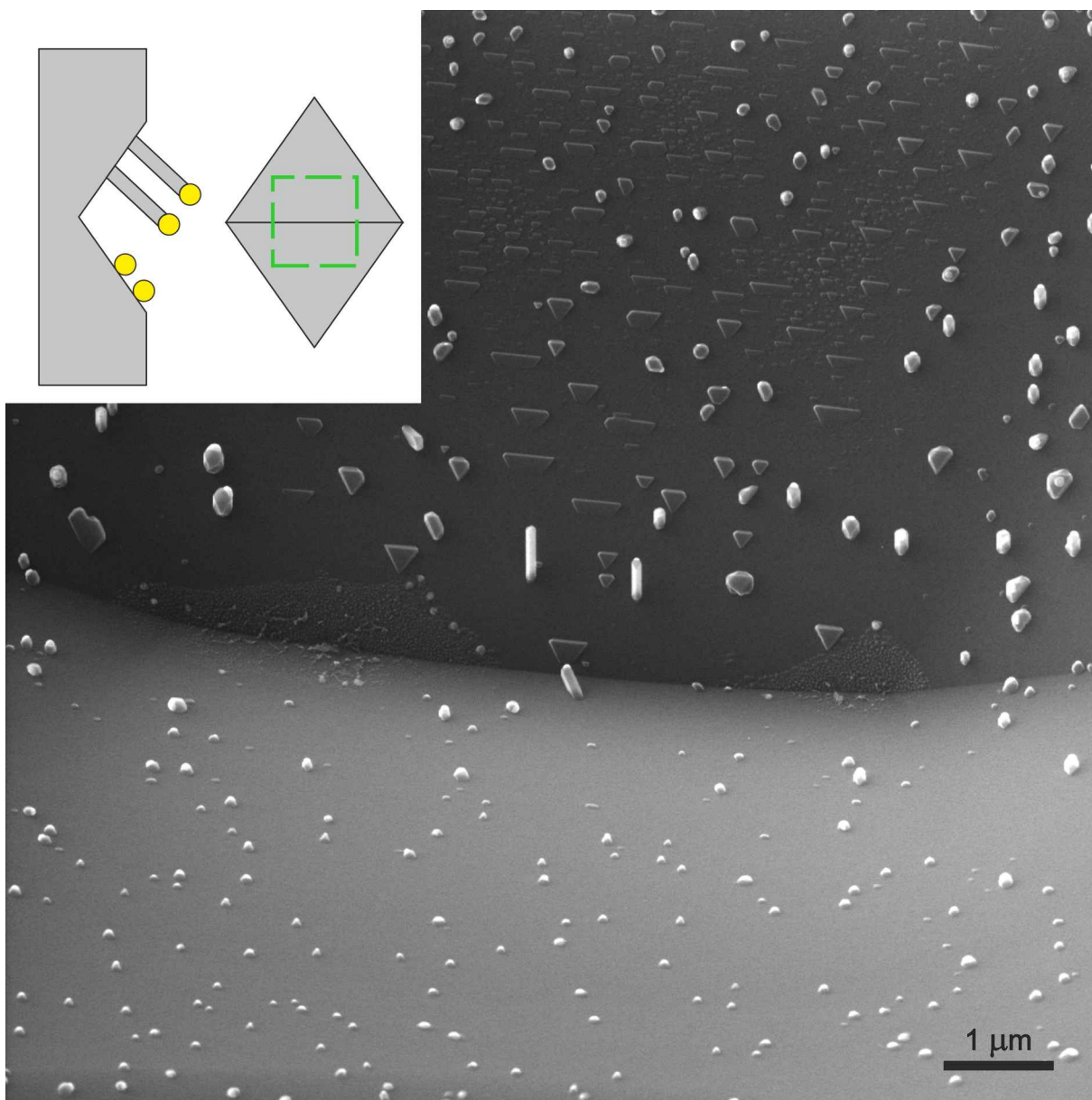


Obrázek 5.2: Vliv map vzniklých po leptání na růst germaniových nanodrátů. Germanium bylo deponováno při teplotě kalíšku odpovídající depoziční rychlosti $13,5 \text{ Å min}^{-1}$ na germaniový vzorek (110) ohříváný na teplotu 470°C . V oblasti ohraničené zelenými čárkovanými čarami je zřejmý růst nanodrátů. Ve vedlejších oblastech ne. Snímek byl pořízen pomocí elektronového mikroskopu TESCAN MIRA3.

Je patrné, že mapy mají vliv na difuzi atomů germania, které dopadají na povrch. Germanium bylo deponováno při takovém žhavení kalíšku, které odpovídá depoziční rychlosti $13,5 \text{ Å min}^{-1}$ na germaniový vzorek s orientací (110) ohříváný na teplotu 470°C . V oblasti uprostřed je růst pod zlatými nanočásticemi možný a okolo se nevyskytují ostrůvky germania. V oblastech na krajích naopak germaniové atomy nedifundují po povrchu takovou měrou a tvoří shluky. V prostřední části také lze vidět germaniové krystaly, které z povrchu rostou epitaxně.

5. RŮST POLOVODIČOVÝCH NANODRÁTŮ NA ANIZOTROPNĚ VYLEPTANÉM VZORKU

Pokud by byl vzorek natočen na celu tak, že by jedna strana leptu byla rovnoběžná se směrem toku atomů z efuzní cely, probíhala by depozice pouze na protější stranu. To ukazuje následující obr. 5.3.



Obrázek 5.3: Germanium deponované pouze na jednu stranu anizotropního leptu na germaniovém substrátu s orientací (110). Vzorek byl zahříván na teplotu 470 °C a germanium bylo napařováno rychlostí $13,5 \text{ Å min}^{-1}$ pod úhlem přibližně 20° od normály ke straně leptu. V levém horním rohu je nakreslen pohled z boku a shora. Zelený čtverec ukazuje pozici v leptu (při pohledu shora), kde byl snímek pořízen pomocí elektronového mikroskopu TESCAN FIB-FESEM LYRA3.

Vzorek byl v tomto případě opět zahřátý na teplotu 470 °C a germaniová cela byla nažhavena tak, aby depoziční rychlost byla $13,5 \text{ Å min}^{-1}$. Depozice probíhala 60 minut pod úhlem vzhledem k normále jedné ze stran leptu cca 20°.

Až na několik výjimek u dna leptu je vidět, že lze deponovat jen na jednu stranu. Pro lepty na Ge(110) probíhá napařování pod úhlem vzhledem k normále jedné ze stran

leptu přibližně 20° . Proto je růst nanodrátů pomalejší a mezi nimi se tvoří větší množství germaniových ostrůvků. Na dně leptu jsou dráty nejdelší a směrem nahoru se jejich délka snižuje.

Stejným způsobem by bylo možné vytvořit na jedné straně leptu katalytické částice z více složek způsobem prezentovaným v odst. 2.3, zatímco na druhé straně ponechat jednosložkový katalyzátor.

Pokud by dalším cílem bylo vytvořit složitější strukturu spojením několika drátů, bylo by nutné optimalizovat proces výroby leptů. Kdyby se podařilo lepty minimalizovat alespoň na $1\text{ }\mu\text{m}$, popřípadě zvětšit lepty vzniklé pod nanočásticemi, byla by větší šance, že se nanodráty v průběhu růstu spojí do složitější struktury.

Závěr

Tato diplomová práce se primárně zabývala výrobou dvousložkové částice pro následnou katalýzu růstu germaniového nanodrátku. Toho bylo dosaženo nanesením koloidních částic na vzorek a následnou depozicí galia pomocí efuzní cely. Experiment byl proveden pro stříbrné částice s průměry 20 nm a 40 nm a také pro zlaté částice o průměrech 40 nm. Velikost výsledné částice se liší délkou depozice galia a teplotou vzorku.

Pro takto vyrobené částice bylo provedeno několik počátečních experimentů s cílem vyrůst germaniové nanodrátky, ale prozatím neúspěšně. Srovnání experimentů pro různé teploty vzorku při depozici germania naznačuje, že chování galia a stříbra a jejich difuze po povrchu má zásadní vliv na difuzní délku atomů germania. Analýza připravených struktur probíhala na elektronovém mikroskopu s detektorem zpětně odražených elektronů. Na snímcích je obvykle vidět segregovaná stříbrná částice uvnitř galiové kapky. Proto je momentálně prioritou potvrdit, jestli se stříbrná částice za dané teploty rozpouští v přítomnosti galia. Experiment, který by mohl podat důležitou chybějící informaci, by mohl být uskutečněn prostřednictvím jiného způsobu výroby dvousložkového katalyzátoru. Ten by spočíval v depozici galia i stříbra přes litograficky vytvořenou masku. Takto by bylo teoreticky možné dokonale ladit velikost i složení výsledné částice.

V experimentální části zaměřené na růst nanodrátků byl rovněž demonstrován růst germania užitím zlaté katalytické částice a vyzkoušen pro stříbrné katalytické částice. Z dostupné literatury vyplývá, že pro tento systém nebyly pokusy o růst v patřičném teplotní okně, což může být jedním z důvodů neúspěchu. Následující experiment bude proveden za změněných teplotních podmínek.

V návaznosti na bakalářskou práci bylo vyzkoušeno několik způsobů vytvoření struktur na germaniových substrátech technikou anizotropního leptání. Bylo prokázáno, že metody leptání zahrnující použití stříbrných nanočástic opravdu zapříčiňují tvorbu anizotropních leptů, ale výsledné struktury jsou pro účely následného růstu nanodrátků příliš malé.

Jako nejslibnější způsob se stále jeví leptání přes masku směsí ($\text{H}_2\text{O}_2\text{:H}_3\text{PO}_4\text{:C}_2\text{H}_5\text{OH}$) v poměru (1:1:1). Momentálně nejlepší výsledek, dosažený touto metodou, je pole vyleptaných struktur s průměrným rozměrem 17,5 μm pro germaniový substrát s orientací (100) i (110). Na takto připravených vzorcích byl úspěšně vyzkoušen růst germaniových nanodrátků ze zlatých katalyzátorů. Bylo ověřeno, že je při správné volbě směru depozice vůči vyleptanému útvaru možné deponovat materiál pomocí efuzních cel pouze na jednu stranu vyleptaného útvaru.

Logickým pokračováním celé práce bude tedy snaha o růst polovodičových nanovláken prostřednictvím různých katalytických částic proti sobě. Struktury, které by vznikly při spojení nanodrátků by mohly být zajímavé svými vlastnostmi.

ZÁVĚR

Literatura

- [1] KEMPA, T. J., et al.: Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices. *Nano Letters.*, 2008, roč. 8, č. 10, s. 3456–3460. DOI: 10.1021/nl8023438. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8023438>
- [2] WANG, Z. L. a SONG, J.: Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science.*, 2006, roč. 312, č. 5771, s. 242-246. DOI: 10.1126/science.1124005. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1124005>
- [3] PRADES, J. D., et al.: Ultralow power consumption gas sensors based on self-heated individual nanowires. *Applied Physics Letters.*, 2008, roč. 93, č. 12, s. 123110. DOI: 10.1063/1.2988265. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/93/12/10.1063/1.2988265>
- [4] HUANG, M. H., et al.: Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science.*, 2008, roč. 292, č. 5523, s. 1897-1899. DOI: 10.1126/science.1060367. ISSN 00368075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1060367>
- [5] CUI, Y., et al.: High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Letters.*, 2003, roč. 3, č. 2, s. 149-152. DOI: 10.1021/nl025875l. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl025875l>
- [6] HILLERICH, K.: *Influence of Seed Particle Material, Preparation, and Dynamics on Nanowire Growth.*, [Dizertační práce.] Lund: Lund University, 2013.
- [7] WAGNER, R. S. a ELLIS, W. C.: VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH. *Applied Physics Letters.*, 1964, roč. 4, č. 5, s. 89-. DOI: 10.1063/1.1753975. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/4/5/10.1063/1.1753975>
- [8] GIVARGIZOV, E. I.: *Highly anisotropic crystals.*, Vol. 3. D Reidel Pub Co, 1987, ISBN 90-277-2172-6.
- [9] DUBROVSKII, V. G.: *Nucleation theory and growth of nanostructures.*, Heidelberg: Springer; 2014, ISBN 978-364-2396-595.
- [10] PEJCHAL, T.: *Modifikace růstu polovodičových nanovláken.*, [Diplomová práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 56 s.
- [11] THOMBARE, S. V., et al.: Kinetics of germanium nanowire growth by the vapor-solid-solid mechanism with a Ni-based catalyst. *APL Materials.*, 2013, roč. 1, č. 6, s. 061101-. DOI: 10.1063/1.4833935. ISSN 2166532x. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/aplmater/1/6/10.1063/1.4833935>
- [12] WANG, N., et al.: Growth of nanowires. *Materials Science and Engineering: R: Reports.*, 2008, roč. 60, č. 1-6, s. 1-51. DOI: 10.1016/j.mser.2008.01.001. ISSN 0927796x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X08000028>

LITERATURA

- [13] THOMBARE, S. V., et al.: Size effects in vapor-solid-solid Ge nanowire growth with a Ni-based catalyst. *Journal of Applied Physics.*, 2012, roč. 112, č. 5, s. 054325-. DOI: 10.1063/1.4749797. ISSN 00218979. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/5/10.1063/1.4749797>
- [14] BHAT, H.L.: *Introduction to Crystal Growth: Principles and Practice.*, CRC Press, 2014. ISBN 978-143-9883-303.
- [15] DRÁPALA, J. a KURSA, M.: *Elektrotechnické materiály: učební text.*, Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2570-0.
- [16] LEITNER, J.: *Termodynamika materiálů.*, Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-708-0167-0.
- [17] HERMAN, M.A. a SITTER, H.: *Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status*, 2. ed. 1996. Berlin: Springer Berlin, 2013. ISBN 978-364-2800-627.
- [18] PEJCHAL, T.: *Morfologie ostrůvků germania v přítomnosti gallia a zlata*, [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 50 s.
- [19] MACH, J.: *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev (Atomární a iontové svazkové systémy)*, [Dizertační práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 93 s.
- [20] KŘÁPEK, O.: *Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev*, [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 25 s.
- [21] DVOŘÁK, M.: *Příprava ultratenkých vrstev SiN.*, [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 43 s.
- [22] MESSING, M.: *Gold Particles for Growth of Semiconductor Nanowires.*, [Licenciátní práce.] Lund: Lund University, 2009.
- [23] MESSING, M., et al.: The use of gold for fabrication of nanowire structures. *Gold bulletin.*, 2009, roč. 42, č. 3, s. 172-181. ISSN 1027-8591.
- [24] DICK, K. A.: A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III–V nanowires. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.*, 2008, roč. 54, č. 3-4, s. 138-173. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2008.09.001. ISSN 09608974. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960897408000181>
- [25] MTDATA Software *MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory.* [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://resource.npl.co.uk/mtdata/mtdatasoftware.htm>
- [26] SCHMIDT, V., et al.: Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires. *Chemical Reviews.*, 2010, roč. 110, č. 1, s. 361-388. DOI: 10.1021/cr900141g. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr900141g>

- [27] TUAN, H.-Y., et al.: Nanocrystal-Mediated Crystallization of Silicon and Germanium Nanowires in Organic Solvents: The Role of Catalysis and Solid-Phase Seeding. *Angewandte Chemie International Edition.*, 2006, roč. 45, č. 32, s. 5184-5187. DOI: 10.1002/anie.200601078. ISSN 1433-7851. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200601078>
- [28] LENSCH-FALK, J. L., et al.: Syntaxial Growth of Ge/Mn-Germanide Nanowire Heterostructures. *Nano Letters.*, 2008, roč. 8, č. 9, s. 2669-2673. DOI: 10.1021/nl800933s. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl800933s>
- [29] LENSCH-FALK, J. L., et al.: Alternative catalysts for VSS growth of silicon and germanium nanowires. *Journal of Materials Chemistry.*, 2009, roč. 19, č. 7, s. 849-. DOI: 10.1039/b817391e. ISSN 0959-9428. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b817391e>
- [30] MATHUR, S., et al.: Germanium Nanowires and Core–Shell Nanostructures by Chemical Vapor Deposition of $[\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$. *Chemistry of Materials.*, 2004, roč. 16, č. 12, s. 2449-2456. DOI: 10.1021/cm031175l. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm031175l>
- [31] MORALES, A. M.: A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science.*, roč. 279, č. 5348, s. 208-211. (5348), 208-211. DOI: 10.1126/science.279.5348.208. ISSN 00368075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.279.5348.208>
- [32] LU, X., et al.: Enhanced Nickel-Seeded Synthesis of Germanium Nanowires. *Chemistry of Materials.*, 2013, roč. 25, č. 10, s. 2172-2177. DOI: 10.1021/cm401047w. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm401047w>
- [33] BARTH, S., et al.: Diameter-Controlled Solid-Phase Seeding of Germanium Nanowires: Structural Characterization and Electrical Transport Properties. *Chemistry of Materials.*, 2011, roč. 23, č. 14, s. 3335-3340. DOI: 10.1021/cm200646e. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm200646e>
- [34] KANG, K., et al.: Self-Organized Growth of Ge Nanowires from Ni–Cu Bulk Alloys. *Chemistry of Materials.*, 2008, roč. 20, č. 21, s. 6577-6579. DOI: 10.1021/cm802184a. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm802184a>
- [35] GEANEY, H., et al.: High Density Germanium Nanowire Growth Directly from Copper Foil by Self-Induced Solid Seeding. *Chemistry of Materials.*, 2011, roč. 23, č. 21, s. 4838-4843. DOI: 10.1021/cm202276m. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm202276m>
- [36] LO, Wei-Long, et al.: Effects of Cu Catalyst and Water Vapor on the Growth of Ge–GeO_x Core–Shell Nanowires via the Carbothermal Reduction of GeO₂ Powders. *Japanese Journal of Applied Physics.*, 2008, roč. 47, č. 4, s. 3299-3302. DOI: 10.1143/JJAP.47.3299. ISSN 0021-4922. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/1347-4065/47/3299>

- [37] BISWAS, S., et al.: Inherent Control of Growth, Morphology, and Defect Formation in Germanium Nanowires. *Nano Letters.*, 2012, roč. 12, č. 11, s. 5654-5663. DOI: 10.1021/nl302800u. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl302800u>
- [38] HONG, Chi-Yew, et al.: Ag-Catalyzed Growth of Ge Nanostructures via the Thermal Evaporation of Ge Powder. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.*, 2010, roč. 10, č. 7, s. 4773-4776. DOI: 10.1166/jnn.2010.1684. ISSN 15334880. Dostupné také z: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article>
- [39] BARTH, S., et al.: Defect Transfer from Nanoparticles to Nanowires. *Nano Letters.*, 2011, roč. 11, č. 4, s. 1550-1555. DOI: 10.1021/nl104339w. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl104339w>
- [40] SUN, X., et al.: Synthesis of germanium nanowires on insulator catalyzed by indium or antimony. *Journal of Vacuum Science.*, 2007, roč. 25, č. 2, s. 415-. DOI: 10.1116/1.2713407. ISSN 10711023. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/25/2/10.1116/1.2713407>
- [41] MULLANE, E., et al.: Synthesis of Tin Catalyzed Silicon and Germanium Nanowires in a Solvent-Vapor System and Optimization of the Seed/Nanowire Interface for Dual Lithium Cycling. *Chemistry of Materials.*, 2013, roč. 25, č. 9, s. 1816-1822. DOI: 10.1021/cm400367v. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm400367v>
- [42] KENNEDY, T., et al.: High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network. *Nano Letters.*, 2014, roč. 14, č. 2, s. 716-723. DOI: 10.1021/nl403979s. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl403979s>
- [43] ADHIKARI, H., et al.: Conditions for subeutectic growth of Ge nanowires by the vapor-liquid-solid mechanism. *Journal of Applied Physics.*, 2007, roč. 102, č. 9, s. 094311-. DOI: 10.1063/1.2803893. ISSN 00218979. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/102/9/10.1063/1.2803893>
- [44] KODAMBAKA, S., et al.: Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature. *Science.*, 2007, roč. 316, č. 5825, s. 729-732. DOI: 10.1126/science.1139105. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1139105>
- [45] KOLÍBAL, M., et al.: In-situ observation of <110> oriented Ge nanowire growth and associated collector droplet behavior. *Applied Physics Letters.*, 2011, roč. 99, č. 14, s. 143113-. DOI: 10.1063/1.3647774. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/99/14/10.1063/1.3647774>
- [46] LU, X., et al.: High Yield Solution-Liquid-Solid Synthesis of Germanium Nanowires. *Journal of the American Chemical Society.*, 2005, roč. 127, č. 45, s. 15718-15719. DOI: 10.1021/ja055850z. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja055850z>

- [47] YAN, Ch. a LEE P.S.: Bismuth-Catalyzed Growth of Germanium Nanowires in Vapor Phase. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 2009, roč. 113, č. 6, s. 2208-2211. DOI: 10.1021/jp8111414. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp8111414>
- [48] XIANG, Y., et al.: Synthesis parameter space of bismuth catalyzed germanium nanowires. *Applied Physics Letters.*, 2009, roč. 94, č. 16, s. 163101-. DOI: 10.1063/1.3116625. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/16/10.1063/1.3116625>
- [49] WITTEMANN, Joerg V., et al.: Silver catalyzed ultrathin silicon nanowires grown by low-temperature chemical-vapor-deposition. *Journal of Applied Physics.*, 2010, roč. 107, č. 9, s. 096105-. (9), 096105-. DOI: 10.1063/1.3393601. ISSN 00218979. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/107/9/10.1063/1.3393601>
- [50] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik.*, 1908, roč. 330, č. 3, s. 377-445. DOI: 10.1002/andp.19083300302. ISSN 00033804. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19083300302>
- [51] LIN, Y. a JOY, D.C.: A new examination of secondary electron yield data *Surface and Interface Analysis.*, 2005, roč. 37, č. 11, s. 895-900. DOI: 10.1002/sia.2107. ISSN 0142-2421. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.2107>
- [52] ASM Alloy Phase Diagram DatabaseTM ASM INTERNATIONAL. [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://mio.asminternational.org/apd/index.aspx>
- [53] SUZUKI, M., et al.: Vapor-liquid-solid growth of Ge nanowhiskers enhanced by high-temperature glancing angle deposition. *Applied Physics Letters.*, 2011, roč. 99, č. 22, s. 223107-. DOI: 10.1063/1.3664777. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/99/22/10.1063/1.3664777>
- [54] MUSÁLEK, T.: *Příprava nanostruktur pomocí mokrého chemického leptání.*, [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 30 s.
- [55] RIEGER, T., et al.: Crystal phase transformation in self-assembled InAs nanowire junctions on patterned Si substrates. *Nano letters.*, 2013, roč. 16, č. 3, s. 1933-1941. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05157. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.5b05157>
- [56] RIEGER, T., et al.: Simultaneous Integration of Different Nanowires on Single Textured Si (100) Substrates. *Nano letters.*, 2015, roč. 15, č. 3, s. 1979-1986. DOI: 10.1021/nl504854v. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl504854v7>
- [57] LEANCU, R., et al.: Anisotropic etching of germanium. *Sensors and Actuators A: Physical.*, 1995, roč. 46, 1-3, s. 35-37. ISSN 0924-4247.
- [58] KAWASE, T., et al.: Metal-assisted chemical etching of Ge(100) surfaces in water toward nanoscale patterning. *Nanoscale Research Letters.*, 2013, roč. 8, č. 1, s. 151. ISSN 1931-7573.

LITERATURA

- [59] MITSUGI, N. a NAGAI, K.: Pit Formation Induced by Copper Contamination on Silicon Surface Immersed in Dilute Hydrofluoric Acid Solution. *Journal of The Electrochemical Society.*, 2004, roč. 151, č. 5, s. G302-. DOI: 10.1149/1.1669026. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1669026>
- [60] KOLÍBAL, M., et al.: Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams. *ACS Nano.*, 2012, roč. 6, č. 11, s. 10098-10106. ISSN 1936-0851.